

**III КОНФЕРЕНЦИЯ
Российской Федерации и стран СНГ**

Ярославль, 1996

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И
ТЕХНОЛОГИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ**



**ТЕЗИСЫ
ДОКЛАДОВ**

ГНЦ РФ "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН"
Научный совет по катализу и его промышленному использованию РАН и
Министерства науки и технической политики Российской Федерации
АО НПП "Ярсинтез"
АО "Ярославнефтеоргсинтез"



III КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАУЧНЫМ ОСНОВАМ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
И СТРАН СНГ

27-31 мая 1996 г.
Ярославль

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск 1996

УДК 541.128.13-44:66.097

© Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1996

Оргкомитет конференции сердечно благодарит организации, оказавшие финансовую поддержку конференции

АО "Ярославнефтеоргсинтез" (Ярославль)

АО "Каучук" (Стерлитамак)

Мэрия Ярославля



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Модельные и промышленные катализаторы Методы их синтеза и конструирования

В.К.Дуплякин

Омский филиал Института катализа СО РАН

Сеттерфилд [1] характеризует мир приготовления катализаторов как "огромную запутанную область, переполненную громадным количеством, может быть, важных, но эмпирических фактов, которые перемежаются теориями, может быть полезными!"

Исследование модельных катализаторов современными физическими методами позволило в ряде случаев понять структуры активных центров и выяснить механизм их действия. Это в сочетании с более глубоким знанием устройства реальных катализаторов создает теоретическую базу для замены эмпирического подхода на системный при разработке технологии промышленных катализаторов. Другими словами, в настоящее время созданы возможности для перехода от обычного приготовления на более высокий уровень - конструирование катализаторов, под которым мы понимаем системное решение круга вопросов получения катализаторов:

1. Синтез поверхностных соединений (фаз) в соответствии с представлениями о структуре активных центров.
2. Оптимизация химического и фазового состава, а также пористой структуры и носителя (матрицы).
3. Характер локализации активного компонента на носителе (макро- и микро-распределение).
4. Формирование активной поверхности реакционной средой.
5. Оптимизация формы, размера и прочности гранул.
6. Технология реализации п.п. 1-5.

Из приведенного перечня ясно, что конструирование выходит за рамки традиционных научных основ приготовления и относится к созданию промышленных катализаторов.

На примере нанесенных катализаторов рассмотрим основные подходы конструирования.

1. Механизм закрепления предшественника.

Сущность приготовления нанесенных систем состоит в гетерогенизации растворенного или суспендированного (редко, газообразного) предшественника активного компонента на поверхности носителя. Часто на этом этапе происходят химические превращения, поэтому химический состав поверхностных и исходных соединений не совпадает. Знание механизма закрепления дает возможность:

- прогнозировать химический состав и структуру фиксированного предшественника;
- установить природу его связи с поверхностью;
- разработать модель пропитки, реально отражающую протекающие процессы.

Закрепление ацидокомплексов Pt на модифицированном оксиде алюминия осуществлялось по механизму лигандной сорбции с замещением от 1 до 5 внутрисферных лигандов на поверхностные OH-, Br-, SCN-, ацетилацетатные и др. группы (табл.1) [2]. Варьируя свойства металла-комплексобразователя и природу

ПЛ-1

поверхностных групп, удается осуществить целенаправленный синтез предшественника с заданным лигандным окружением на поверхности, т.е. провести конструирование на молекулярном уровне, что во многом определяет ход дальнейших превращений нанесенного соединения на стадиях сушки и термоактивации и, в конечном итоге, свойства готового катализатора.





Таблица 1

Состав комплексов Pt, закрепленных на поверхности 3,6 мас.%Br/Al₂O₃

Исходный комплекс	Содержание Pt в катализаторе, мас.%	Соотношение смешанных комплексов с различным числом атомов Br, %					
		n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
[PtCl ₆] ²⁻	2,0	-	-	-	35	38	27
[PtCl ₄] ²⁻	2,2	-	14	27	32	27	

Таблица 2

Условия получения различных типов макрораспределения из двухкомпонентных пропиточных растворов

Тип распределения	Выбор конкурента		Состав пропиточного раствора
	природы, K ^{КК}	количества, $f = S^{КК} / S_{\Sigma}^{КК}$	
 Корочное	$K^{КК} \ll K^{АК}$	0, << 1	$K^{АК} \times C_{АК} \ll K^{КК} \times C_{КК}$
 Равномерное	$K^{КК} < K^{АК}$	1	$K^{КК} \times C_{КК} > K^{АК} \times C_{АК}$
 Кольцевое	$K^{КК} > K^{АК}$	< 1	$K^{КК} \times C_{КК} \gg K^{АК} \times C_{АК}$
 Центральное			

АК - активный компонент; КС - конкурирующий сорбат; К - константа Генри; S - обменная емкость; f - степень использования емкости.

2. Топография размещения активного компонента.

Активная поверхность в нанесенных катализаторах обычно в десятки и сотни раз меньше удельной поверхности носителя. В связи с этим для описания свойств катализатора необходимы дополнительные параметры, характеризующие топографию размещения активного компонента. Такими параметрами являются:

- макрораспределение активного компонента по сечению зерна;
- микрораспределение активного компонента в пористой структуре носителя.

Для регулирования макрораспределения можно использовать метод сорбции из двухкомпонентных растворов [2]. Роль конкурирующего сорбата состоит в ослаблении прочности связи предшественника с поверхностью и уменьшении его сорб-

ции. Для получения заданного типа распределения были сформулированы рациональные правила (табл.2).

А.С.Белым с сотр. [3] для нанесенных Pt, Pd, MoS₂ и Ni-Mo-S катализаторов было исследовано микрораспределение активного компонента и показано, что во всех случаях существует избирательная локализация активного компонента в пористой структуре носителей (табл.3). Максимальная концентрация активной фазы, как правило, не совпадает с R_{ср} и в одном и том же катализаторе значительно различается при изменении радиуса пор. В настоящее время еще недостаточно данных, чтобы судить о масштабе влияния микрораспределения на фундаментальные каталитические характеристики.

Таблица 3

Микрораспределение Pt в пористой структуре катализаторов

Катализатор	S ₀ ^{Pt} , м ² Pt/г кат	S ₀ ^H , м ² /г	R _{ср} , нм	Локальная концентрация в интервалах пор, нм				
				<1,5	1,5-5,0	5,0-10	10-30	>30
0,54% Pt/SiO ₂	0,91	680	1,5	0,1	1,1	6,0	0,2	0,0
0,97% Pt/Al ₂ O ₃	1,5	180	8,5	0,0	0,3	1,1	8,0	0,6

3. Формирование активной поверхности.

Систематическими исследованиями большой группы восстановленных катализаторов были получены четкие доказательства того, что в нанесенных катализаторах атомы Pt присутствуют в двух различных состояниях [4]:

1. Pt⁰- высокодисперсные частицы металла
2. Pt^σ - стабилизированные взаимодействием с носителем комплексы Pt(II) (ионная Pt).

Химический характер, связывающий Pt^σ с носителем, обуславливает отличие ее свойств от дисперсного металла (табл.4).

Целенаправленный синтез химического состава предшественника в адсорбционном поле носителя обеспечивает получение доли состояния Pt^σ в общем числе поверхностных атомов Pt от 0 до 90%.

Таблица 4

Свойства Pt⁰ и Pt^σ

Характеристики	Pt ⁰	
Хемосорбция O/Pt	1,0	0,5
H/Pt	1,0	2,0
ν _{CO} , см ⁻¹	2080	2147
Энергия связи Pt 4d _{5/2} , eВ	314,9	317,5
Число оборотов, сек ⁻¹		
гидрирование бензола (70°C)	0,1	<10 ⁻³
дегидрирование циклогексана (300°C)	10	10-20
ароматизация гептана (500°C)	0,3	3-4

ПЛ-1

Предложенные модели состояния Pt позволяют вскрыть сущность влияния реакционной среды на свойства катализаторов риформинга. Интерпретация изменения свойств может быть представлена как результат взаимного перехода различных форм Pt (рис.1). Условия процесса (Т, Р, состав реакционной среды, продолжительность эксплуатации) являются, безусловно, главными факторами, которые определяют состояние работающей поверхности. Однако в процессе риформинга существуют дополнительные, более тонкие приемы эффективного влияния на свойства катализатора. Контролируемыми количествами микропримесей в реакционной среде, к числу которых, прежде всего, нужно отнести Cl, H₂O, S²⁻, удается воздействовать на ближайшее окружение атомов Pt, что и определяет основные каталитические характеристики - активность, селективность и стабильность катализатора.



Рис.1

Влияние реакционной среды на состояние Pt в катализаторах риформинга

Таким образом, конструирование активного компонента не ограничивается технологиями производства катализатора, а распространяется на сферу его использования. Успешным примером реализации методов конструирования является создание промышленных катализаторов риформинга ПР-50, ПР-51, ШПР-2, ШПР-5, ШПР-6. Результаты их эксплуатации в промышленных установках свидетельствуют о плодотворности методов конструирования для решения конкретных задач. Более того, системный подход позволил определить направление разработки новых каталитических композиций для процессов риформинга и технологий их производства.

В докладе будут также рассмотрены подходы конструирования катализаторов на примерах катализаторов крекинга и других процессов нефтепереработки.

Литература

1. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа.-М.: Мир, 1984.
2. Дуплякин В.К. Дис. на соискание степени док.хим.наук.-Новосибирск,1990.
3. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б. и др. //Кинетика и катализ.-1986.-Т.27.-С703-707.
4. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. и др. //Докл. АН СССР.-1989.-Т.305.-С.648-652.

МЕТОДЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ.

В.А. Семиколонов

Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск, Россия

В 80-х годах в Институте катализа СО РАН были начаты исследования по созданию научных основ приготовления высокоэффективных катализаторов Pd/C, предназначенных для производства продуктов органического синтеза, в том числе мономеров, красителей, лекарственных препаратов, биологически активных веществ и различных ценных полупродуктов.

Конструирование катализатора для конкретного процесса подразумевает умение целенаправленно регулировать пористую структуру носителя, микрокристаллическую структуру и химический состав поверхности носителя, размер и форму нанесенных частиц Pd, распределение Pd по зерну катализатора, а также знать, как эти параметры влияют на активность и стабильность работы катализатора. В данном сообщении будут рассмотрены разработанные в ИК СО РАН методы целенаправленного регулирования текстурных характеристик катализаторов.

1. Углеродные носители для катализаторов.

Нами разработан принципиально новый подход к получению пористых углеродных носителей для катализаторов с заданной пористой структурой и физико-химическим составом поверхности. Суть этого подхода состоит в следующем:

Технический углерод формируют в гранулы определенного размера и на их поверхность наносят слой пиролизического углерода. Образующийся пористый углерод - углеродный композит обладающий ярко выраженной широкопористой структурой. При этом размер глобул технического углерода, их упаковка и состав композита являются ключевыми факторами, определяющими размер и объем крупных пор.

Регулирование микро- и мезопористой структуры носителей достигается активацией углеродных композитов паровоздушной смесью. При этом ключевыми параметрами являются степень активации и состав исходного композита.

Найденные закономерности на качественном уровне являются общими для всех исследованных типов углеродных композитов, однако изменение состава углеродного композита, структуры исходного технического углерода и режимов проведения процесса позволяют количественно варьировать структурные характеристики получаемого материала.

Структура поверхности и ее химический состав являются важнейшими факторами, определяющими характер взаимодействия активного компонента с носителем в ходе приготовления катализатора.

Для решения указанной проблемы был предложен ряд способов получения новых углеродных материалов.

ПЛ-2

Высокотемпературная обработка Сибунита в инертной атмосфере приводит к его частичной графитации и открывает путь к получению высокопористых графитоподобных материалов. В результате такой обработки происходит упорядочение поверхностных слоев углерода, образующих ориентированные вдоль поверхности микрокристаллиты. Поверхность таких носителей образована преимущественно базальными гранями микрокристаллитов углерода. Графитация существенно не затрагивает общий объем пор, однако приводит к "сглаживанию" геометрических неоднородностей поверхности и уменьшению объема тонких пор.

Графитизированные углеродные материалы представляют интерес как носители для катализаторов, работающих в условиях окислительной коррозии, а также для приготовления электрокатализаторов.

Уплотнение пиролитическим углеродом открывает возможность получения новой группы углеродных материалов. Суть метода состоит в том, что бипористый углеродный материал дополнительно покрывают слоем пиролитического углерода. Такая обработка позволяет получать углеродный материал, внутренняя часть которого сохраняет структуру бипористого носителя, а поверхностный слой покрыт пиролитическим углеродом, защищающим гранулу от истирания. В результате этого достигается существенное увеличение механической прочности носителя при сохранении высокой удельной поверхности.

Регулирование химического состава поверхности осуществляется с помощью высокотемпературных обработок носителя в инертной, восстановительной или окислительной атмосфере, а также низкотемпературным окислением поверхности химическими реагентами.

Таким образом, рассмотренный выше комплекс методов позволяет целенаправленно создавать углеродные носители с заданными структурными и физико-химическими характеристиками.

2. Катализаторы Pd/C.

Конструирование каталитических систем Pd/C основывается на детальном изучении двух основных стадий приготовления катализатора:

-1) нанесение активного компонента и 2) формирование металлических частиц при восстановлении катализатора.

Рассмотрены три основных метода нанесения палладия:

-адсорбция на поверхности носителя комплексных соединений палладия. В рамках этого метода регулирование адсорбционных свойств носителя по отношению к наносимому комплексу палладия достигается за счет изменения общей концентрации поверхностных кислородных группировок и их функционального состава путем химической модификации поверхности.

-нанесение на поверхность предварительно синтезированных коллоидных соединений палладия. Особенностью этого метода является возможность приготовления катализатора с равномерным распределением частиц по размерам. В рамках этого метода за счет

подбора восстановительного реагента, рН, температуры и продолжительности процесса золеобразования удается варьировать размер частиц палладия от 1,0 до 50 нм.

-осаждение на поверхность труднорастворимых соединений, образующихся в растворе. Этот метод рассмотрен на примере осаждения коллоидных частиц гидроксида палладия из водных растворов хлоридных комплексов. Размер наносимых коллоидных частиц можно регулировать такими параметрами как величина рН, концентрация [С], температура и продолжительность "старения".

Восстановление нанесенного соединения является важнейшей стадией в приготовлении катализатора. При этом состав комплекса, находящегося в растворе, и его концентрация играют ключевую роль в формировании структуры нанесенных частиц Pd в условиях жидкофазного восстановления катализатора. Обобщение результатов исследований по анализу морфологии нанесенных частиц Pd в катализаторах, различающихся способом приготовления, позволило выяснить схему образования трех основных видов частиц.

В соответствии с этой схемой восстановление ионов Pd(2+) в растворе приводит к образованию коллоидных металлических частиц палладия, которые могут осаждаться на поверхность носителя в индивидуальном виде или после агломерации в ассоциаты. Реализации этого маршрута способствует высокая концентрация соединений палладия в растворе и легкость их восстановления.

Частицы с ограниченной структурой образуются в том случае, когда нанесенные частицы являются катализатором восстановления соединений палладия, находящихся в растворе.

И наконец, в условиях, исключающих вклад указанных выше маршрутов, наблюдается соответствие размеров исходной и восстановленной частицы.

Таким образом, в результате проведенного исследования создана научная база для целенаправленного приготовления на поверхности углеродного носителя изолированных частиц, пористых агрегатов и микрокристаллитов палладия.

С целью создания высокодисперсных и устойчивых к спеканию катализаторов Pd/C исследованы вопросы о природе поверхностных центров стабилизации нанесенных частиц и механизме их спекания.

Влияние структуры носителя было исследовано с использованием новых углеродных материалов, имеющих четко выраженные выходы на поверхность торцевых и базальных граней микрокристаллитов углерода, а также разработанных подходов к нанесению частиц палладия заданного размера. Анализ данных о форме, размере и местоположении частиц Pd на поверхности носителя по мере повышения температуры прокалики катализатора в водороде показывает, что металлические частицы покидают базальные грани и локализуются в геометрических изломах и выходах торцевых граней, приобретая форму "слепка" поверхности.

Физико-химическая природа поверхности также оказывает существенное влияние на устойчивость к спеканию нанесенных частиц Pd. Этот вопрос был рассмотрен на примере

ПІ-2

ряда пористых углеродных материалов, различающихся между собой электронным состоянием поверхностных атомов и концентрацией функциональных группировок. Проведенное исследование позволило сделать вывод о том, что увеличение концентрации кислородных групп и увеличение энергетической неоднородности поверхности, характеризуемой значением полуширины линий C1s и O1s в ЭСХА спектре способствует стабилизации нанесенных частиц Pd.

Механизм спекания частиц Pd на поверхности углеродного носителя при нагревании в вакууме изучен прямым наблюдением и регистрацией на фотопленку этого процесса "in situ" в камере электронного микроскопа. Показано, что спекание Pd на углеродном носителе в вакууме происходит главным образом по механизму миграции по поверхности носителя небольших групп или отдельных атомов без существенного изменения положения исходных частиц.

Распределение Pd по зерну катализатора является одним из важнейших параметров, определяющих эффективность гранулированных корочковых катализаторов. Нами разработан принципиально новый подход к регулированию профиля концентрации Pd по радиусу зерна. В основу этого метода положена идея совмещения процессов проникновения раствора комплексных соединений палладия внутрь зерна и одновременного образования в растворе труднорастворимых соединений с осаждением их на поверхность носителя. В рамках данного способа удастся получать как корочковые катализаторы с весьма тонким активным слоем до 20 - 50 мкм, так и катализаторы с равномерным распределением палладия по зерну. Важно отметить, что этот метод дает воспроизводимые результаты при использовании углеродных носителей с различной микрокристаллической структурой и широким диапазоном изменения объема пор и удельной поверхности.

3. Каталитические процессы.

Разработанные подходы были использованы для создания катализаторов для ряда процессов органического синтеза:

Гидрирование нитроароматических соединений в ароматические амины. Гидрирование бензойной кислоты в циклогексанкарбоную кислоту для производства капролактама. Гидрирование растительных масел и жиров в пищевые саломасы. Синтеза 2,6-диметиланилина из 2,6-диметилфенола для производства лекарственного препарата Лидокаин и получения фунгицида Алацид. Гидроочистки терсфталевой кислоты от парабоксibenзальдегида для получения полимерных материалов.

**ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ СИСТЕМ:**



А.С.Иванова

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

В связи с развитием высокотемпературных процессов (конверсия природного газа, окислительные превращения парафинов, разложение закиси азота, дожигание отходящих газов автотранспорта и предприятий) возникла необходимость в поиске и исследовании высокотемпературных высокодисперсных композиций (ВВК), обладающих термостойкостью, прочностью, способных сохранять физические характеристики при высоких (700-1250°C) температурах.

Поскольку индивидуальные оксиды металлов при высоких температурах подвержены процессам спекания и рекристаллизации в большей степени, чем сложные композиции, то более перспективными материалами в этом отношении могут быть соединения со структурой шпинели, перовскита, пироклора, модифицированные оксидами щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Возможность регулирования свойств катализаторов путем введения тех или иных компонентов общеизвестна, однако для ВВК ответить на вопрос, как будут формироваться их структурные и каталитические свойства, оказалось затруднительным. Это связано с тем, что большая часть исследований охватывает низкотемпературную область (300-600°C) синтеза и эксплуатации катализаторов. В свете этого, изучение закономерностей твердофазных превращений смешанных гидроксидов и оксидов в области высоких температур с целью получения эффективных катализаторов и носителей является актуальным.

Принято считать, что высокой химической устойчивостью в высокотемпературной области обладают системы с более высокой $T_{\text{плав}}$, что основывается на положении Таммана, согласно которому в оксидах при температурах, равных $\approx 0,57$ от $T_{\text{плав}}$ данного вещества, начинается интенсивная диффузия атомов, разрыхление кристаллической решетки и интенсификация процессов спекания. Но, помимо температуры плавления, не менее важной характеристикой является устойчивость оксидов в газовой среде, когда происходит их диссоциативное активирование. Так, в

ПЛ-3

восстановительной атмосфере при 1300°C более устойчив Al_2O_3 , чем Cr_2O_3 , хотя температура плавления Al_2O_3 ниже. Это обусловлено тем, что парциальное давление кислорода при указанной температуре в Al_2O_3 составляет $4,7 \cdot 10^{-18}$, а в Cr_2O_3 - $1,5 \cdot 10^{-10}$ атм. Кроме того, не все оксидные композиции сложного состава могут быть пригодны для синтеза ВВК. Причина в том, что в области высоких температур при определенном соотношении компонентов образуются соединения, способные плавиться с образованием жидкой фазы, наличие которой облегчает процесс спекания; соответственно, получение систем с развитой поверхностью и объемом пор становится невозможным.

Совокупность перечисленных факторов позволила выбрать объекты исследования: $M_nO_m-Al_2O_3$ ($M = Mg, Y, La, Si, Zr, Ce$), и изучить влияние природы, структуры, соотношения исходных компонентов, режима и температуры обработки на фазовый состав, дисперсность, пористую структуру, механическую прочность систем, их каталитическую активность в соответствующих процессах.

При введении MgO в системе $Mg-Al-O$ уже при 450°C образуется твердый раствор шпинельной структуры: $Mg_{1-3x}Al_{2+2x}O_4$, особенность которого состоит в том, что количество катионных вакансий является функцией как состава, так и природы исходных веществ. Установлено, что величина "x" уменьшается, во-первых, с ростом доли MgO вследствие того, что, согласно представлениям о механизме и кинетике образования алюмомагниевого шпинели, основным диффундирующим компонентом является магний; во-вторых, с повышением дисперсности исходного алюмосодержащего сырья, поскольку увеличивается его реакционная способность; в-третьих, с ростом температуры прокаливания, способствующей увеличению скорости диффузии катионов, а следовательно, степени взаимодействия.

При введении M_2O_3 ($M = Y, La$) ≤ 25 мол.% в системах $M-Al-O$ формируется твердый раствор на основе $\gamma-Al_2O_3$, параметр элементарной ячейки (a) которого уменьшается с ростом температуры; при 1000°C, кроме того, образуются алюминаты иттрия и лантана, имеющие структуру перовскита - $MAIO_3$. Принимая во внимание тот факт, что "a" $\gamma-Al_2O_3$, присутствующего при 1000°, близок к таковому чистого $\gamma-Al_2O_3$, можно полагать, что с ростом температуры происходит кристаллизация $MAIO_3$, находящихся при температурах $\leq 700^\circ C$ в аморфном состоянии.

При введении MO_2 ($M = Si, Zr, Ce$) в Al_2O_3 взаимодействие между компонентами наблюдается только в системе $Si-Al-O$: при температурах

$\geq 1250^\circ\text{C}$ образуется муллит; в системах Zr-Al-O и Ce-Al-O взаимодействие отсутствует: в области температур 400-1550° образцы представляют собой смесь соответствующих оксидов в той или иной модификации.

Таким образом, степень взаимодействия в бинарных системах M_nO_m - Al_2O_3 в зависимости от природы М при прочих равных условиях убывает в ряду: $MgO > Y_2O_3 > La_2O_3 > SiO_2 > ZrO_2 \approx CeO_2$. Полученные результаты позволяют заключить, что при введении в Al_2O_3 компонентов с постоянной валентностью взаимодействие между ними имеет место, если валентность М меньше или равна валентности Al; если же валентность М больше валентности Al, то взаимодействие наблюдается только в том случае, когда $r_M^{4+} < r_{Al}^{3+}$.

Сопоставление полученных величин поверхности бинарных систем на основе Al_2O_3 показало, что образцы, прокаленные при 400-500°С, когда отсутствуют процессы спекания, имеют максимальную величину поверхности, а размер частиц соответствующих фаз, определенный рентгенографически, не превышает 50Å. Аналогичный результат был получен для многих систем, на основании чего был сделан вывод: величина поверхности образцов обратно пропорциональна истинной плотности композиции. Анализ результатов, полученных в настоящей работе, показывает, что для определения максимального значения поверхности бинарной композиции одной истинной плотности недостаточно. Это видно из сопоставления значений поверхности и истинной плотности образцов, содержащих 10 мол.% M_nO_m и прокаленных при 400°С, а именно:

	Si-Al-O	Mg-Al-O	Zr-Al-O	Y-Al-O	La-Al-O
ρ , г/см ³	2,97	3,00	3,46	2,80	2,92
S, м ² /г	400	300	350	370	390
Δg	-0,18	0,17	0,25	0,40	0,65

Возможно, что в бинарной системе не меньшее значение имеют структурные характеристики. Действительно, величина поверхности указанных систем зависит от размеров ионных радиусов Al и вводимого М: чем больше $\pm \Delta g = r_M^{n+} - r_{Al}^{3+}$, тем выше поверхность. Более того, характер зависимости сохраняется и после обработки образцов при 1000°.

В свое время Гурвич и Рубинштейн предположили, что степень дисперсности новой фазы зависит от энергии кристаллической решетки. Однако это утверждение, по-видимому, правомерно лишь для однокомпонентных кристаллических систем. Большинство же бинарных

ПЛ-3

композиций, полученных при 400-500°C, либо недостаточно еще окристаллизованы, либо содержат несколько фаз, различающихся структурой. Недавно предложена система уравнений: $dE/dp_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$), позволяющая оценить энергию композиции с учетом различных параметров, а именно: $i = 1, 2, \dots, p_m$ - структурных (параметры ячейки, координаты атомов, длины и углы связей); $p_{m+1} \dots p_n$ - силовых (параметры отталкивания, эффективные заряды и др.). Разумеется, эти уравнения решаются только с применением ЭВМ. Поэтому на данном этапе можно воспользоваться эмпирической зависимостью: чем больше значение разности ионных радиусов вводимого и основного компонентов, тем больше величина поверхности бинарной системы.

Особый интерес представляет характер изменения поверхности от температуры. Оказалось, что среди систем $M_nO_m-Al_2O_3$, содержащих M_nO_m от 5 до 30 мол.%, менее термостойкими являются образцы, в которых либо отсутствует взаимодействие, либо оно происходит при относительно низких температурах. Одновременно наблюдается снижение суммарного объема пор, что происходит как за счет перераспределения объема пор по размерам, так и в результате снижения объема тонких пор. Наибольшая скорость текстурных изменений характерна для тонкопористых композиций.

Поэтому для получения ВВК на основе оксида алюминия необходимо выполнение следующих условий: 1. Отсутствие фаз, способных давать плавкие эвтектики, интенсифицирующие процесс спекания; 2. Наибольшее различие в размерах ионных радиусов вводимого и основного компонентов системы; 3. Смещение температур взаимодействия между компонентами в более высокотемпературную область, что возможно при использовании определенного типа исходного сырья и при получении образцов методом смешения.

Полученные ВВК оказались эффективными катализаторами в процессах разложения веществ, получения β -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком, окислительной конденсации метана, окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида серы.

ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ

Костельников Г.Р., АО НИИ "Арсинтез"

Рассмотрение промышленных технологий катализаторов представляет определенную трудность вследствие малой информации по ним, и мы остановимся лишь на общих схемах и методах для катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов C_3-C_5 , олефинов C_4-C_5 и различных алкилароматических углеводородов. Методы приготовления и катализаторы рассматривались ранее в работах^{1,2}. Обсуждались и некоторые проблемы реализации³.

В Российской промышленности используют технологии, базирующиеся на трех основных методах приготовления катализаторов: формованием и распылением зольей; сосаждением и компонентов и формировании пластичных масс. Завершающие стадии - сушка, термическая обработка - имеют много общих закономерностей.

Состав, активные компоненты, удельная поверхность, структура пор и другие характеристики катализаторов исследованы в наших и других работах. Результаты подтверждены при использовании катализаторов в промышленных условиях.

Формирование активных фаз, структуры пор, механических характеристик происходит в течение всей технологической обработки и в большинстве случаев возможно изменением условий регулировать характеристики катализаторов.

Специфика отдельных технологий и проблемы оптимизации катализаторов рассмотрены далее.

I. Получение микросферических катализаторов формованием распылением зольей в газовую среду. При этом золь или псевдозоль получают, либо содержащий все исходные компоненты катализатора, или только носитель и тогда требуется последующая пропитка активными компонентами. Получение зольей может включать методы механохимии. На стадии получения псевдозоля задается состав катализатора по компонентам, а изменением условий формирования и последующей термической обра-

ПЛ-4

ботки обеспечивается формирование активной фазы, в значительной степени – удельной поверхности, структуры пор и механических характеристик. По такой технологии в нашей промышленности производятся алюмохромовые катализаторы дегидрирования парафинов C_3-C_5 в соответствующие олефины. Оптимальное содержание твердой фазы в псевдозоле определяется реологическими характеристиками^{4,5}. Если величину удельной поверхности, структуру пор возможно регулировать изменением условий формирования и термической обработки, то более трудной задачей оказалось получение удовлетворительных механических характеристик катализатора. Наличие коагуляционных контактов в зерне даже при относительно высокой ($650^{\circ} - 750^{\circ}$) температуре не давало желаемых результатов. Дальнейшее повышение температуры приводило к ухудшению каталитических характеристик вследствие образования фазы α -Al-Sч. Переход к системе с кристаллизационным типом контактов в зерне существенно улучшил показатели прочности⁶, однако только до определенного предела. И в этом случае не удалось использовать высокотемпературную обработку, поскольку также происходило ухудшение каталитических характеристик из-за образования фазы α -Al-Sч.

Решить задачу удалось в нашей совместной работе с Ф.Бономо и другими⁷ при использовании варианта пропитки заранее сформированного носителя с заданной удельной поверхностью, структурой пор и механическими характеристиками.

2. Соосаждение компонентов катализатора из растворов с последующим отделением осадка, формированием и термической обработкой используется в промышленности для получения фосфатного катализатора дегидрирования олефинов C_4-C_5 в соответствующие диены. В этом варианте технологии уже на стадии соосаждения получают соединения заданной структуры и состава, при последующей обработке позволяющие сформировать необходимые активные фазы, а условиями формирования и термической обработки регулируют структуру пор и прочностные характеристики катализатора. Весьма существенным при соосаждении является обеспечение однородности среды по рН. Это удалось достичь специальными приемами.

Дальнейшие исследования привели к разработке электрохимического варианта получения фосфатов металлов с заданной структурой. Система оказалась управляемой, и синтез проводится в заданном направлении.

Недостатком фосфатного катализатора было резкое (на порядок) снижение прочности в промышленном реакторе уже на начальной стадии работы. Как было установлено, это происходило из-за перекристаллизации фосфатов и возникающих при этом внутренних напряжений в гранулах. Введение кристаллизации до стадии формирования устранило снижение прочности, однако работа еще не получила завершения в промышленности.

3. Ф о р м о в а н и е м и з п л а с т и ч н ы х м а с с производят железосодержащие катализаторы для получения стирола, α -метилстирола, пиридинов, изопрена, дегидрированием соответствующих углеводородов.

Природа исходных материалов играет весьма важную роль для этого варианта технологии⁵, поскольку в дальнейшем от них зависит в значительной степени формирование активных фаз и ряда характеристик катализаторов. Положительные результаты получены нами при использовании методов механохимии для обработки как отдельных составляющих, так и смеси компонентов катализатора. Ранее в наших и других работах было установлено, что фазовый состав железосодержащих катализаторов при комнатной температуре и в условиях реакции существенно отличается⁹, т.е. на стадии производства катализатора формирование оптимальных характеристик не происходит. Изучение поведения катализатора в различных средах и при различных температурах позволило реализовать в промышленном реакторе дегидрирования те условия, которые необходимы для достижения оптимальных характеристик катализатора.

Проблемы оптимизации технологии производства катализаторов тесно связаны с проблемой оборудования. Это – отсутствие необходимого формовочного оборудования, измельчителей нужных параметров, прокалочного оборудования и т.п. Проблема оборудования для производства катализаторов не является темой данного совещания, однако она имеет исключительное значение для оптими-

зации катализаторов. Не менее важным вопросом является и чистота исходных материалов. Примером может служить производство оксидов алюминия и железа. Ряд фирм в данное время уже используют технологии получения этих оксидов через алкоholesы с очисткой от примесей ректификацией растворов с последующим гидролизом и это дает хорошие результаты³.

Анализ показывает, что из-за отсутствия необходимого оборудования и сырья соответствующего качества в целом ряде случаев возможности отечественных катализаторов не реализуются. Видимо поэтому в последнее время наметилась тенденция закупать зарубежные катализаторы. Фирмы различных стран идут на то, чтобы на первом этапе поставлять катализаторы по ценам существенно ниже рыночных и вытеснить отечественные катализаторы. Все это поставит отечественную промышленность в полную зависимость от фирм различных стран и требуется вмешательство на Правительственном уровне.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Р.Котельников, Л.В.Струникова, В.А.Патанов, И.П.Арапова "Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов". М., ЦНИТЭнефтехим, 1978.
2. К.К.Kearly, *Catalysis*, v.3, 453-491, 1955.
3. G.R. Kotelnikov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 55, №2, 537-545 (1995).
4. Г.Р.Котельников. Докл. АН СССР, 1969, т.184, № I, с. 147-150.
5. Г.Р.Котельников, В.А.Патанов в кн. "Научные основы производства катализаторов"., Новосибирск, "Наука", 1982, с.37-60.
6. Г.Р.Котельников и др. Авт.свид.СССР № I202I26 (1984).
7. Г.Р.Котельников, Ф.Буономо и др. Патент США № 4746643(1988).
8. G.R. Kotelnikov, F.Buonomo *atall.*
Petrochemical Rewier, March 27-29, 1990
Houston, Texas.
9. Л.М.Плясова, М.М.Андрушкевич, Г.Р.Котельников и др. Кинетика и катализ., 1976, I7, № 3, 750, № 5, I295.

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАЗВИТИИ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мороз Э. М.

Институт катализа СО РАН, г.Новосибирск

Современные физические методы, применяемые при исследовании катализаторов, это глаза ученого, которыми он наблюдает за процессами синтеза и формирования катализаторов на всех стадиях их приготовления. Поэтому комплексное и квалифицированное применение физических методов исследования является определяющим условием успешного развития работ для создания научных основ приготовления катализаторов.

Свойства поверхности активной фазы определяются большим количеством параметров, в том числе составом и структурой объема. В настоящее время современные физические и химические методы все в большей степени обращаются к исследованию поверхности. Такие известные методы как ИК-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, хемосорбционные и другие методы дают информацию о свойствах поверхности и процессах, происходящих на ней. Однако перечисленные методы не дают ответа на вопрос, какова структура исследуемой поверхности. Такую информацию могут дать дифракционные методы, в частности, методы дифракции медленных электронов и дифракции электронов высокой энергии под малыми углами (при изучении топографии поверхности). Однако оба метода для изучения высокодисперсных материалов (катализаторы являются именно такими материалами!) не используются.

Большую информацию о структуре объема и поверхности (совокупно) дают рентгенографические методы, особенно те, которые основаны на интегральном анализе либо всей дифракционной картины, либо отдельных ее пиков. Из дифракционной картины при соответствующей компьютерной обработке можно одновременно извлечь данные о фазовом составе, о структуре, о дисперсности компонентов, их кристалличности и степени взаимодействия между ними. Рентгенографические методы универсальны.

ПЛ-5

Их применение не зависит от химического и агрегатного состава, они допускают изучение объектов в условиях, близких к реальным.

Основные рентгенографические методы, развиваемые, в частности, в ИК СО РАН, нацелены на изучение высокодисперсных материалов *ex* и *in situ*. Развитие науки о приготовлении катализаторов шло вместе с совершенствованием рентгенографических методов и на ряде примеров легко показать, какую роль в решении важных вопросов приготовления и эксплуатации катализаторов играли эти методы.

Важную роль структурные методы играют и на другой стадии развития научных основ приготовления - стадии технологии катализаторов. Здесь речь идет о надежно научно обоснованном контроле этапов приготовления и производства катализаторов, сохранении воспроизводимости высокого качества и однородности. Безусловно, должно быть соответствие между высоким уровнем методов исследования научных основ приготовления и уровнем научных основ технологии [1].

Рентгенографические методы исследования сыграли большую роль в развитии науки о приготовлении носителей и катализаторов, когда эта наука ушла от эмпирики и перешла к целенаправленному синтезу катализаторов с заданными свойствами, использованию нетрадиционных методов и приемов приготовления катализаторов. С одной стороны были изучены широкие классы однотипных соединений, исследованы закономерности их превращений: это работы по гидроксидам, различным оксидам [2], нанесенным моно- и биметаллическим катализаторам. С использованием методов радиального распределения атомов нами найдены структурные особенности различных оксидов алюминия, получаемых из гидроксидов, рассмотрен механизм взаимодействия оксидов алюминия с различными катионами, понят механизм минерализирующего действия катионов, что позволило получить носители для катализаторов с заданными свойствами [3].

Изучен генезис фазового состава большого класса нанесенных на оксиды монометаллических катализаторов, включающих металлы Pt, Ir, Ni, Pd, W и др. Показано, что термическая устойчивость высокодисперсных металлических частиц зависит от химической природы и структуры

носителей. В зависимости от носителя в восстановленных металлических катализаторах наблюдается 3 типа состояния активного компонента: основное - металлическое (на всех носителях), ионизированное (оксиды алюминия, алюмосиликаты), атомарнодисперсное (активные угли). Впервые была изучена в сравнении структура и субструктура нанесенных металлических катализаторов, полученных путем пропитки и через стадию закрепления металлокомплексов на оксидных носителях. Показано, что во втором случае реализуется ультрадисперсное состояние металла: на кривых РРА фиксируются только первые координационные пики [3]. Для биметаллических катализаторов показано, что при способе приготовления методом пропитки носитель определяет поведение модифицирующей добавки [4].

Рассмотрение структуры углеродных носителей и образующихся на их поверхности комплексов при адсорбции металлсодержащего компонента дало возможность синтезировать высокодисперсные нанесенные палладиевые катализаторы [5].

Одним из новых направлений в области приготовления катализаторов являются методы решающего воздействия на вещество: механохимическая, термохимическая активация [1]. Для исследования этих материалов рентгенографические методы оказались весьма полезными, поскольку с их помощью удалось выяснить тип напряжений в веществе в случае мехактивации [5,6] и особенности получаемых структур при ТХА [7].

Литература

1. Буянов Р.А. Современное понимание научных основ приготовления и технологии катализаторов. В сб. Научных трудов "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". АН СССР, СО, Институт катализа, г.Новосибирск, 1990, стр.3-15.
2. Плясова Л.М. "Развитие рентгенографических методов "in situ" для исследования катализаторов. Закономерности формирования Mo,-Fe,-Cu

- содержащих оксидных систем.”/ Дисс. д-ра хим. наук. Новосибирск, Ин-т катализа, СО РАН 1993.
3. Э.М. Мороз “Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов.” /Успехи химии, 1992, 61, 2, 356-383.
 4. Э.М. Мороз “Рентгенографическое исследование нанесенных биметаллических катализаторов.”/ Кинетика и Катализ, 1993, 34, 1, 31-41.
 5. Мороз Э. М., Богданов С.В., Зайковский В.И., Молчанов В.В., Буянов Р.А. “Изучение механохимически активированных катализаторов. I. Изменения структурноморфологических характеристик поликристаллического оксида цинка.” / Кинетика и Катализ, 1989, 30, 4, 993-997.
 6. Молчанов В.В., Максимов Г.М., Плясова Л.М., Гойдин В.В., Кожевников И.В. “Механический синтез ванадатов щелочных металлов.” / Неорг. матер. 1993, 29, 4, 555-558.
 7. Б.П. Золотовский, В.Е. Лойко, В.М. Мاستихин, Г.С. Литвак, Л.М. Плясова, Р.А. Буянов “Исследование твердофазных превращений при прокаливании продукта термохимической активации гидраргиллита.”/ Кинетика и Катализ, 1990, 31, 4, 1014-1017.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Янош Гомбкете, SY-LAB, АВСТРИЯ

Фирма SY-LAB VgmbH (Австрия) представляет на рынке России и стран СНГ аналитическое оборудование компании Micromeritics Instruments Corporation (США) для исследования физико-химических характеристик твердых и порошковых материалов, используемых в научных исследованиях и производстве.

Основанная в 1962 Micromeritics (находится в г. Норкросс, штат Джорджия) в настоящее время является динамично развивающейся научно-производственной компанией. Ее организаторы Д-р Клайд Опп и Варрен Хендрикс, специалисты в области физической химии, создавали аппаратуру из стекла, для измерения площади поверхности. Анализы, проводимые на ней, требовали больших затрат времени, при этом воспроизводимость результатов на разных приборах была низкой.

В настоящее время высоконадежные приборы компании Micromeritics могут давать результаты как по одно- так и многоточечному анализу площади поверхности за минуты, вместо часов и дней. Сочетание компонентов, изготовленных по высокому классу точности, с развитыми специальными технологиями и современными стандартами определяет высокую воспроизводимость результатов.

Компания Micromeritics является пионером в разработке не только анализаторов площади поверхности, но и приборов для определения:

- объема пор и распределения пор по размерам;
- распределения частиц по размерам;
- плотности материалов;
- поверхностной и каталитической активности.

Компания Micromeritics постоянно прилагает усилия по улучшению качества своей продукции, она использует последние достижения компьютерной технологии и программирования, включая автоматизированное проектирование и производство. Основная доля прецизионных механических узлов и деталей, электронных блоков, необходимых для сборки приборов, изготавливается на собственных производствах.

Согласно определению исполнительного вице-президента Дейла Хилера, Micromeritics - крупнейшая компания в мире, деятельность которой сосредоточена исключительно в области технологии частиц. Благодаря широкой сети представительств, дистрибьютеров и сервисных бюро в разных регионах мира, Micromeritics способна осуществлять продажу, применение и сервисную поддержку своего оборудования в любой части промышленно развитого мира. Компания, бизнес которой на 60% распространен за пределами США, недавно была удостоена Президентом США Знаком отличия "Е" по экспорту.

Заказчиками оборудования компании Micromeritics являются наиболее развитые промышленные компании мира, чье поле деятельности включает:

ПЛ-6

катализаторы и системы поддержки катализаторов, керамику, пигменты, косметику, геологические образцы, пластмассы и пр.

Аналитические приборы компании Micromeritics полностью перекрывают спектр исследований в указанных выше областях.

Для анализа размеров частиц предлагается быстродействующий анализатор SediGraph 5100, который работает на принципе седиментации частиц в суспензиях и использует поглощение ими рентгеновских лучей. Этот прибор позволяет проводить полностью автоматизированный анализ размеров частиц в диапазоне 0,1-300 мкм с высокой точностью, а также предоставляет полную информацию о ходе седиментационного анализа для каждого образца, в табличной и графической форме.

Для быстрого и точного определения истинной плотности порошков и пористых материалов служит автоматический гелиевый пикнометр AccuPyc1330, работа которого основана на заполнении открытых пор образца гелием и вычисления объемов газа в измерительной камере до помещения в нее образца и после, объем камер от 1 до 300 см³.

Для определения насыпной (объемной) плотности материалов служит прибор GeoPyc 1360. Метод измерения объема образца, включающего объем пор и пустот, основан на уникальной технологии помещения образца в квазизидкую среду. Проведение анализа полностью автоматизировано.

Для определения характеристик керамических изделий, материалов и сорбентов с мезо- и макропорами, с большим успехом применяются ртутные инъекционные поромеры AutoPore 9420 и PoreSizer 9320. Расчет диаметра пор производится автоматически, согласно закону Уошборна, где зависимость диаметра пор обратно пропорциональна равновесному давлению ртути, инжектируемой в капилляры и поры образца. Измерение диаметров пор производится в диапазоне 6-360 мкм (область низкого давления ртути 0,03-3,5 атм) и в диапазоне 0,003-6 мкм (область высокого давления ртути). В указанных приборах применяются режимы: сканирующий (для ускоренных измерений) и уравнивающий для исследования сложных поровых структур. Конструкция поромеров позволяет исключить вредное воздействие паров ртути.

Для определения характеристик сорбентов, катализаторов и других материалов часто необходимо анализировать удельную поверхность и распределения мезо- и микропор по размерам. Точное и реальное отражение этих параметров является важным фактором для предсказания того, как быстро растворяются пористые и порошковые материалы, сколько газа или пара могут сорбировать, как быстро может быть проведен каталитический процесс и т.д. Компания Micromeritics предлагает для этой цели серию приборов ASAP.

Базовая модель ASAP 2010 является полностью автоматизированным мультиизмерительным центром для одно- и многоточечного анализа удельной поверхности, распределения пор по размерам. Основой для расчетов является полная изотерма адсорбции и десорбции, данные для построения которой выбираются пользователем. Применяются различные методы расчетов: площадь поверхности по BET и Langmuir, распределения размеров мезопор по ВЖН, распределение микропор по t-Plot по Haelsy или Harkins-Jura и др. Диапазон измерения мезопор по диаметру составляет 30-5000 ангстрем, диапазон измерения удельной поверхности от 0,0005 м²/г.

Более производительная модель ASAP 2405, включая все возможности базовой модели, позволяет увеличить количество одновременно испытываемых образцов с одного до шести, а тренируемых с двух до шести.

Модель ASAP 2010M работает при более высоком вакууме, до 10^{-5} мм рт.ст. и имеет прецизионный датчик давления, для измерений в области микропор. Диапазон измерения микропор по диаметру от 3,5 до 30 ангстрем.

Для определения дополнительных характеристик материалов по определению активных металлов и их распределению по поверхности, в частности платины, палладия, никеля и пр. применяется система ASAP 2010C, позволяющая проводить хемосорбционный анализ катализаторов как по методу статического уравнивания, так и динамическому методу (в потоке газа).

Компания Micromeritics предлагает также, для оснащения заводских лабораторий по контролю качества продукции экспресс-анализаторы удельной поверхности Gemini 2360/2375, позволяющие до минимума снизить время анализа, для одного образца до 8 минут. Это достигается методом ноу-хау, когда скорость подачи газа-адсорбата коррелируется по отношению к скорости адсорбции газа образцом, так называемая балансная адсорбция.

В области оценки свойств активности катализаторов недавно предложен новый прибор TPD/TPR 2900, позволяющий определить количество активных центров образца и его хемисорбционную активность. Анализ проводится при реакциях окисления и восстановления в потоке различных газов, с заданием программируемых температурных режимов. Прибор TPD/TPR 2900 может работать совместно с масс-спектрометром, что позволяет увеличить разрешающую способность измерения выходных пиков.

ОПЫТ ОСВОЕНИЯ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АООТ “ЯРОСЛАВНЕФТЕОРГСИНТЕЗ”

Н.Н.Хвостенко

АООТ “Ярославнефтеоргсинтез”, г.Ярославль, Россия

В настоящее время на одном из крупнейших нефтеперерабатывающих предприятий центра России - АООТ “Ярославнефтеоргсинтез” - в эксплуатации находится ряд установок как топливного, так и масляного направления переработки нефти, на которых применяются различные катализаторы. В рамках технологической модернизации завода за последние 2-3 года был выполнен большой объём работ по замене устаревших катализаторов на более активные и селективные. Это позволило существенно улучшить технико-экономические показатели работы установок, повысить качество выпускаемых нефтепродуктов. Работу в этом направлении предполагается продолжить с целью повышения конкурентноспособности предприятия в рыночных условиях хозяйствования.

Одной из первых установок завода, на которых в начале девяностых годов было начато освоение новых катализаторов, оказалась установка каталитического крекинга 1А-1М. В результате спада производства и разрыва хозяйственных связей между предприятиями нами были получены отказы от основных производителей катализаторов, что вынудило завод произвести первую закупку партии импортного катализатора у фирмы “Грейс”. В последующие годы поставки катализатора ДА-200 этой фирмой были продолжены, так как эксплуатация показала заметные его преимущества по сравнению с отечественным катализатором КМЦР (отбор бензина повысился с 36-37 до 40-41%).

К сожалению, следует констатировать, что существенная доля российского рынка катализаторов крекинга в последние годы практически без борьбы была отдана зарубежным конкурентам (фирмам “Грейс”, “Энгельхард” и др.) и достаточно высокие ранее достигнутые российскими институтами позиции оказались во многом утраченными.

В ближайшей перспективе предполагается закупка партии более активного катализатора крекинга с повышенным выходом бензина, а после завершения фирмой “Стоун энд Вебстер” реконструкции установки 1А-1М появится возможность перейти на использование высокоактивных катализаторов, позволяющих резко увеличить отбор бензина, повысить его октановые характеристики.

На установках каталитического риформинга (Л-35/11-300, ЛГ-35/11-300, Л-35/6-300) до недавнего времени был загружен алюмоплатиновый катализатор АП-56, не требовательный к условиям эксплуатации, но и не соответствующий по активности современным требованиям. В начале 1993 года после выполнения необходимой реконструкции установка ЛГ-35/11 была переведена на полиметаллический катализатор КР-110 производства Рязанской катализаторной фабрики. К сожалению, уже после двух лет эксплуатации значительная часть его превратилась в пыль ввиду низкой механической прочности.

В связи с этим было принято решение для этой установки закупить у фирмы "ЮОП" платинорениевый катализатор R-56, хорошо зарекомендовавший себя на других российских заводах. Это позволит повысить октановое число стабильного катализатора с 80-81 до 85-86 пунктов (по моторному методу).

В течение 1994-95 г.г. на установке риформинга Л-35/6-300, производящей бензол и толуол, был выполнен большой объём работ по реконструкции. Это позволило перевести её на полиметаллический катализатор КР-108"У", разработанный Леннефтехимом для нашего завода и отличающийся от других катализаторов этой серии безкадмиевой технологией приготовления. Установка после ремонта пущена в конце 1995 года. Предполагается, что выработка бензола и толуола после реконструкции увеличится в 1,5 раза.

На блоках гидроочистки установок риформинга Л-35/11-300 и ЛГ-35/11-300 в настоящее время используется алюмокобальтмолибденовый катализатор ГО-70. Многолетняя эксплуатация на нашем заводе разных партий этого катализатора показала ограниченные его возможности при переработке прямых бензиновых фракций с содержанием серы более 400 ppm и необходимости глубокого (до 0,5 ppm) обессеривания сырья блоков риформинга, т.е. необходимы более активные гидрообессеривающие катализаторы.

В НТЦ нашего объединения были проведены сопоставительные испытания ряда новых российских и зарубежных катализаторов гидроочистки бензиновых фракций и даны рекомендации по приобретению катализатора КГМ-70, разработанного Леннефтехимом и не уступающего по активности катализаторам зарубежных фирм.

В 1995 году партия катализатора КГМ-70 нами была закуплена для загрузки на вновь пускаемый после реконструкции блок гидроочистки сырья (Л-24-300) установки риформинга Л-35/6-300. Как показали первые месяцы эксплуатации этого катализатора, завод не ошибся в своём выборе:

ПЛ-7

содержание серы в гидрогенизате не превышает 0,1-0,2 ppm в “мягких” условиях эксплуатации ($P=3$ МПа, $T=280^{\circ}\text{C}$, $W=5$ ч⁻¹).

На заводе имеются две установки гидроочистки дизельных и керосиновых фракций (Л-24/6 и ЛЧ-24/7). В настоящее время на трёх из четырёх блоков этих установок загружен алюмокобальтмолибденовый катализатор ГО-70. Он позволяет снизить содержание серы с 0,9-1,3 до 0,12-0,18% мас. при давлении 3,0-3,5 МПа и объёмной скорости 3-4 ч⁻¹.

В связи с предполагаемым ужесточением требований к качеству дизельных топлив по сере до 0,05% мас. во ВНИИНП по нашей заявке был разработан новый алюмоникельмолибденовый катализатор гидроочистки (ОД-17) с повышенной обессеривающей активностью. Этот катализатор с мая 1995 года находится в эксплуатации на одном из блоков установки Л-24/6. При переработке прямогонных дизельных фракций с содержанием серы до 1 % мас. он обеспечивает её уменьшение до менее 0,1% мас. без снижения объёмной скорости. В то же время стабильное получение на нём гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы не более 0,05% мас. возможно только при снижении объёмной скорости подачи сырья ниже 3 ч⁻¹.

В связи с предстоящей заменой катализатора на одном из блоков установки ЛЧ-24/7 рассматриваются предложения российских и зарубежных фирм по приобретению партии катализатора для глубокого гидрообессеривания дизельных топлив.

Ряд новых катализаторов освоен также на комбинированной установке по производству масел (КМ-2), имеющей 5 потоков гидроочистки масляных и парафиновых фракций. В 1993 году на четырёх потоках был заменён алюмокобальтмолибденовый катализатор на алюмоникельмолибденовый ГМ-85 (в том числе в составе комбинированных загрузок). Применение этого катализатора на стадии гидроочистки позволило снизить содержание серы и ароматических углеводородов в депарафинированных маслах, улучшить их показатели “цвет” и “индекс вязкости”.

С 1994 года на одном из потоков освоен процесс гидроконверсии остаточного рафината перед депарафинизацией в присутствии новой каталитической системы, включающей катализаторы гидроочистки (ГМ-85) и гидроконверсии масляных фракций (цеолитсодержащие КМ-2Я, КДМ-1). Это значительно улучшило показатели процесса сольвентной депарафинизации, увеличило отбор и качество остаточного компонента базовых масел, а также появилась возможность перейти на выпуск моторных масел групп “Г” и “Д”.

В ближайшее время предполагается освоить технологию получения глубокообезмаслянных высокоочищенных твёрдых парафинов, включающую их гидроочистку.

Мы предполагаем и в дальнейшем развивать гидрокаталитические процессы в производстве масел, в частности, в направлении освоения процессов гидроизомеризации и гидродепарафинизации масляных и парафин-содержащих фракций.

В перспективных планах реконструкции завода освоению новых катализаторов и процессов на их основе уделяется особое внимание. Помимо указанных выше предполагается развивать следующие процессы:

- риформинг в движущемся слое катализатора (CCR);
- гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с получением дизельного топлива и гидроочищенного сырья для каталитического крекинга;
- реконструкция установки высокотемпературной изомеризации n-пентана (ЛИ-150) под процесс средне- или низкотемпературной изомеризации C_5-C_6 ;
- строительство новых установок или реконструкция высвобождающихся установок риформинга под процессы изомеризации n-бутана, олигомеризации пропилена или алкилирования пропан-пропиленовой фракции n-бутаном.

Для реализации этих проектов завод открыт для сотрудничества с российскими производителями катализаторов переработки нефти и нефтехимии.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛ (ОКСИД)-ОКСИД.
ФИЗИКО-ХИМИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Браницкий Г.А.

Белорусский государственный университет, г.Минск

На протяжении ряда лет в лаборатории химии тонких плёнок и фототехнологий Белгосуниверситета, возглавляемой автором доклада, проводятся исследования, ставящие своей целью поиск путей целенаправленного регулирования размеров мельчайших скоплений из атомов металлов, от которых во многих случаях зависят от их практически значимые свойства, в частности, оптические и каталитические свойства.

Объектами наших исследований являются, с одной стороны, частицы серебра нитевидной формы, образующие обычное чёрно-белое изображение в проявленном после экспонирования фотослое, и, с другой стороны, микрогетерогенные композиции благородный металл (оксид) - оксид термостойкого металла (в виде плёнок или керамик). Эти системы можно рассматривать как аналоги керметных материалов, состоящие из металлических частиц, изолированных друг от друга компонентами диэлектрической матрицы.

Фотослой, как объект исследования, интересны тем, что в них достаточно легко осуществить окислительно-восстановительные превращения, приводящие к образованию твёрдых продуктов реакций, нерастворимых в воде, которые остаются в набухшей желатиновой матрице и их свойства после высушивания можно изучать оптическими методами.

Особенность твёрдых систем металл-оксид состоит в том, что в них оксидная матрица кинетически затормаживает процессы агрегации металлических частиц при нагревании в атмосфере различных газов. Этим обеспечивается сохранение подобными частицами исходно высокой каталитической активности, а в ряде случаев также селективности в различных каталитических реакциях. На разных стадиях формирования таких систем и последующей обработки при нагревании в них могут образовываться химические соединения (в том числе твёрдые растворы) и

стабилизироваться нехарактерные для металлов в обычной форме валентные состояния. Это подтверждено результатами, полученными нами разными методами (ДТА, ДТГ, рентгенография, РФЭС, EXAFS и др.).

Цель данного доклада состоит в том, чтобы на различных примерах продемонстрировать полезность накопленной в нашем коллективе информации для решения некоторых актуальных проблем каталитической химии.

В докладе рассматриваются:

1. Ранее неизвестные процессы целенаправленного трансформирования частиц нитевидного серебра в компактные (коллоидные) частицы этого металла с регулируемыми размерами. Этим обеспечивается возможность регулирования в широких пределах цвета фотографического изображения на чёрно-белых фотоматериалах (плёнках, фотобумагах, фотопластинках, фототкани) без применения красителей. Цвет определяется концентрацией и размерами коллоидных частиц серебра, сформированных из частиц нитевидной формы на участках фотослоя с различными значениями исходной оптической плотности.

2. Нетрадиционные для каталитической химии методы приготовления металлонанесённых катализаторов, представляющих собой плёночные (в том числе на носителях) и керамические материалы, содержащие ультрадисперсные частицы серебра, палладия, платины, палладия-платины, рутения, равномерно распределенные на поверхности и в объёме оксидной матрицы.

Особенность этих методов состоит в том, что при их реализации и катализатор (металл), и оксидная матрица формируются одновременно из доступных (или легко синтезируемых), нетоксичных, невзрывоопасных и сравнительно недорогих веществ. Обычно эти композиции, содержащие соединения благородных металлов, и либо легко гидролизующиеся при контакте с влагой воздуха алкоксиды, либо трудно кристаллизующиеся соли высших карбоновых кислот (например, резинаты), либо золи гидратированных оксидов, стабилизированные минеральными кислотами или поверхностно-активными веществами. Компоненты смеси осаждаются на подложку из растворов или из них изготавливают гранулы. Разложение (после сушки) проводится на воздухе при температурах 400-600⁰С, приводящем к практически полному удалению органической составляющей.

ПЛ-8

Как оказалось, в случае низкопроцентного сереброкерамического катализатора парциального окисления метанола до формальдегида, перспективен метод его получения из увлажнённой смеси нитрата серебра, каолина и кремневой кислоты, взятых в определённом соотношении.

3. Результаты исследования структурно-фазовых превращений в системах металл (оксид)-оксид разного состава при нагревании в окислительной и восстановительной атмосфере, изменений при этом дисперсности металлических частиц и взаимосвязь этих превращений с каталитическими свойствами систем в различных реакциях.

4. Данные о каталитических свойствах и селективности металл-оксидных систем в реакциях парциального окисления метанола до формальдегида, гидроочистки этан-этиленовой фракции газов пиролиза углеводородного сырья от ацетилена.

5. Результаты использования металл (оксид)-оксидных систем для создания высокочувствительных и селективных термокаталитических и полупроводниковых сенсоров для обнаружения и контроля взрывоопасных и токсичных газов в воздушной среде.

6. Прогноз на будущее каталитической химии, развитие которой в существенной мере может зависеть от наличия центров испытания стандартных катализаторов и в сопоставимых условиях новых катализаторов, создаваемых отдельными исследователями или группами исследователей (например, по аналогии с тем, как это делается в молекулярной биологии).

Научные принципы конструирования катализаторов из малорастворимых гидроксидов.
Роль неравновесности и самоорганизации в системах "гидроксиды-жидкая дисперсионная среда".

О. П. Криворучко

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия.

При производстве носителей и катализаторов в качестве веществ-предшественников широко используются малорастворимые в воде соединения различной природы. В докладе изложены научные принципы конструирования катализаторов с заранее заданными свойствами из малорастворимых гидроксидов. Процесс формирования таких катализаторов происходит в сложной иерархической системе с взаимодействующими уровнями: аква-катионы; ключевые полиядерные гидроксокомплексы (КПГК); первичные частицы (ПЧ), субструктура которых образована из КПГК; агрегаты ПЧ; вторичные кристаллы (ВК) как продукты когерентной самоорганизации окристаллизованных ПЧ; продукты твердофазных реакций после термообработки гидроксидов. Важным является обращение к молекулярному уровню системы, который в значительной мере предопределяет существенные для катализа свойства твердых тел: фазовый и химический состав, структуру, морфологию и дисперсность частиц, величину удельной поверхности и характер пористой структуры.

Системы с химическими реакциями образования малорастворимых гидроксидов являются открытыми (поступление реагирующих веществ и энергии), сильно неравновесными (пересыщения относительно новой фазы достигают 5-10 порядков), с обратной связью (взаимодействие частиц с дисперсионной средой). Это с необходимостью приводит к нелинейности таких систем и явлениям континуальной и когерентной самоорганизации микро- макрообъектов (А. П. Руденко. Рос. хим. ж. 1995, т. 39, №2). На большом числе индивидуальных и бинарных гидроксидов II-III групп проанализирована роль неравновесности процессов на уровне ПГК и ПЧ, агрегатов ПЧ и ВК и самоорганизации как основы механизма создания периодических наноразмерного масштаба материалов.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИИ.

О.В.Крылов*, М.Д.Навалихина**

* Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН

** Объединенный институт высоких температур РАН

1) Введение.

2) Типы катализаторов гидрирования и современные области их применения.

3) Основные тенденции в разработке катализаторов гидрирования ненасыщенных углеводородов в связи с расширением сферы их использования, включая процессы гидрооблагораживания моторных топлив.

4) Методы приготовления катализаторов гидрирования:

4.1. Соосаждение.

4.2. Пропитка.

4.3. Плазменные.

5) Научные основы приготовления катализаторов гидрирования на носителе.

5.1. Влияние структуры и типа носителя на активность и селективность катализатора.

5.2. Влияние модификаторов и промоторов на активность и селективность катализаторов.

5.3. Влияние способа приготовления на активность и селективность катализаторов.

6) Использование физико-химических методов для выявления закономерностей при приготовлении эффективных никелевых катализаторов на носителях с регулируемой активностью. Роль эпитаксии. Явление спилл-овера водорода и образование сверхструктур.

Синтез и модификация гетерогенных катализаторов в пучке ускоренных электронов.

В.В.Лукин, Ю.Н.Соловьевский

Химический факультет Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова

Введение.

Исследованы нестационарные химические процессы, протекающие при синтезе катализаторов при воздействии на гетерогенные системы мощного пучка ускоренных электронов с энергией до 2,0 МэВ.

Метод радиационно-термического синтеза (РТС) катализаторов основан на использовании кратковременного (1-2 мин) облучения исходных реагентов электронным пучком в условиях, когда конечная активная фаза формируется при необычайно низких (370-470К) по сравнению с традиционным синтезом температурах [1].

Основные стадии традиционного термического синтеза (ТС) катализаторов (синтез, модификация, нанесение активного компонента, сушка и др.), как правило проводятся в стационарных условиях при высоких температурах. Обычно ТС сопровождается процессами, ухудшающими качество катализаторов: спеканием, дегидроксилированием поверхности носителя и т.д. В рамках традиционного ТС определяют условия проведения синтеза с минимумом побочных реакций. При РТС в пучке ускоренных электронов удастся осуществить радиационно-стимулированные реакции в нестационарных условиях, принципиально исключающих негативные побочные процессы.

Обсуждение результатов..

РТС проводился на ускорителе электронов с энергией до 1,6 МэВ. Исследован температурный интервал от 373К до 1473К. Время облучения варьировалось от 0,5 до 40 минут.

Воздействие пучка ускоренных электронов вызывает комплекс физических и химических процессов, приводящих к изменению свойств поверхности облучаемых материалов:

- 1) РТС осуществляется при введении большой плотности энергии непосредственно в объем облучаемого материала; понятие "градиента температур по грануле" теряет значение, поскольку нагрев сопровождается возрастанием температуры всего объема;
- 2) в приповерхностном слое создаются большие градиенты электрического поля, микропробой и ионизация молекул; электромагнитное излучение (ИК, видимого, УФ, мягкого характеристического рентгеновского излучения, жесткого тормозного рентгеновского излучения с энергией до 2,0 МэВ) стимулирует протекание реакций по радикальному механизму; в приповерхностных (внутренних и внешних) слоях наблюдаются кратковременные локальные перегревы и необычные эффекты, связанные с изменением вклада поверхности в протекающие процессы.

РТС катализаторов в пучке ускоренных электронов за счет малого времени воздействия позволяет избежать необратимого снижения активности катализатора, вследствие фазовых переходов в структуре носителя. Эффект РТС катализаторов заключается в существенном различии скоростей процессов высокотемпературного радиолитического разложения солей активных компонентов и фазовых переходов в структуре носителя при облучении электронным пучком. Разложение солей металлов в пучке ускоренных электронов эффективно протекает уже при температурах 320-370К, что позволяет исключить стадии прокаливания при синтезе катализаторов (Рис. 1).

Компьютерные расчеты глубины эффективного распределения ускоренных электронов с энергией в пределах 1,0-1,6 МэВ в мишени с плотностью, типичной для пористых

оксидов Al и Ti, модифицированных добавками оксидов Si, Fe, Ca, показывают, что гранулы размером до 10 мм могут быть успешно использованы для синтеза нанесенных катализаторов. Синтез нанесенных катализаторов проводится практически без потерь в энергии (до 10% при расходе 0,5 кВт/кг катализатора) вплоть до 20-25 мас.% наносимого металла.

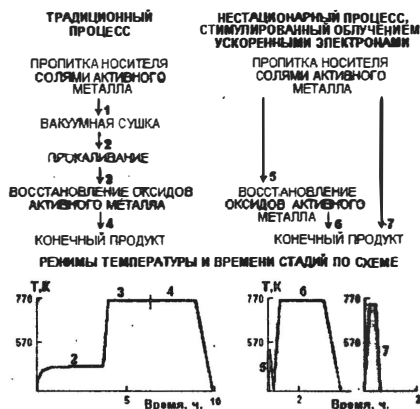


Рис.1. Схема проведения синтеза катализаторов в традиционных условиях термического нагрева и нестационарных условиях радиационно-термического синтеза. Режимы температуры и временные стадии по схеме.

Для РТС частиц металла на носителе определены температурный порог облучения и максимально благоприятная область воздействия, позволяющие сформировать кристаллиты металлов минимальных размеров. Разработан метод приготовления катализаторов пропиткой носителя водными растворами солей, стадией облучения в пучке ускоренных электронов и последующим восстановлением в водороде. Средние значения размеров получаемых кристаллов лежат в пределах 5-8 нм для 12 мас.%Ni/γ-Al₂O₃, 7-8 нм для Co в системе 12 мас.%Co/γ-Al₂O₃. Размер частиц восстановленного Fe на γ-Al₂O₃ составил 7-12 нм. Варьирование температуры РТС в интервале 370-870К не оказывает заметного влияния на размеры кристаллитов. Для Ni отмечена тенденция к незначительному увеличению размеров частиц с повышением температуры. Размер частиц металла, полученных в условиях РТС, всегда на 10-15% меньше размера частиц, полученных традиционным термическим способом.

Таким образом, используя нестационарные условия обработки при облучении пучком ускоренных электронов, удается осуществить "холодный" радиационно-термический синтез гетерогенных катализаторов, исключив стадии сушки и прокаливания. Впервые приведены расчеты условий РТС нанесенных каталитических высокопористых систем, и данные их практического использования.

Литература.

1. Адигамов Б.Я., Лунин В.В., Талецкий Ю.В., Мирошниченко И.И., Соловецкий Ю.И., Чулков Н.Г. Синтез нанесенных Ni и Co-содержащих катализаторов в пучке ускоренных электронов // Вестник Моск. ун-та, Сер.2, химия. 1988, Т. 29. N 4, С.395-398.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ С
НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ПО
ВЫСОТЕ КЕРАМИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ**

Голуб И.Н.*, Гриненко С.Б.**, Денисов А.А., Макаренко В.А.
Охапкин А.Г., Пятничко А.И., Шамрай А.А.***

Институт газа НАН Украины, Киев,

** МНТВП "Сфера", Киев,*

*** Институт физической химии НАН Украины, Киев,*

**** Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев*

Среди известных методов приготовления катализаторов наиболее широкое применение получили варианты метода пропитки носителя соединениями металлов из растворов с последующим удалением избытка растворителя прогревом для разложения солей. При полном погружении носителя в раствор пропитку будет тормозить сопротивление, которое оказывает перемещению фронта пропитки защемленный в капиллярах пористой структуры воздух [1].

Для большинства каталитических реакций, в первую очередь реакций окисления, характерна прямая зависимость между конечной активностью катализатора и количеством активного компонента, находящегося непосредственно в контакте с газом. Исходя из специфики таких реакций становится целесообразным сосредоточить основную массу активного компонента на требуемом участке носителя.

Нами разработана новая технология неравномерного нанесения активных компонентов по высоте керамического носителя, когда концентрация любых оксидов металла (или металлов) на торцевых участках катализатора отличается в 2-3 и более раз. Технология заключается в следующих последовательных операциях: подготовка носителя, первичная пропитка носителя при его частичном погружении в раствор, допропитка в воде, длительное проявление на открытом воздухе, сушка при 110⁰С, прокаливание, медленное остывание (см. схему). Изучено влияние технологических пара-

ПЛ-12

метров и последовательности операций на характер распределения активных компонентов по высоте керамического блока (время пропитки - τ , допропитки - τ_d и провяливание - τ_n , норма раствора - m , концентрационные изменения в растворе на основных стадиях процесса и т.д.). Изучена также роль подложки (оксиды алюминия и циркония), ПАВ и основных параметров пористой структуры носителя на распределение компонентов. Концентрацию оксидов в любой точке катализатора определяли по специальной методике с использованием известных приемов весового анализа. В работе использовался носитель сотовой структуры из кордиерита с ячейками $1,2 \times 1,2$ мм (49 шт/см²) высотой 86-100 мм.



Схема последовательности технологических операций

Установлено, что первичная пропитка около половины объёма носителя, энергичная допропитка в воде и длительное провяливание на воздухе в конечном итоге позволяют целенаправленно регулировать состав активных соединений по высоте катализатора. При частичном погружении носителя в раствор первичной пропитки (до 10% высоты блока) происходит постепенное вытеснение воздуха из капилляров пористой структуры носителя и более полное использование внутренней поверхности пор. А при норме раствора (отношение объёма раствора к объёму носителя) $m = 0,15$ и меньше имеет место практически полное использование объёма раствора, отпадает необходимость удаления избытка раствора из сотовой структуры носителя.

Основным критерием пропитки является время пропитки носителя на $1/2$ его объёма $\tau_{1/2}$, что создаёт в дальнейшем благоприятные условия для допропитки носителя в воде. Отмечается устойчивая обратная зависимость между величинами $\tau_{1/2}$ и исходной концентрацией пропиточного раствора C_0 . При очень больших величинах C_0 возможно образование оксидов

металлов непосредственно в каналах сотовой структуры, что ведет к закупориванию этих каналов и потере активных компонентов. В оптимальном варианте количество воды при допропитке не должно превышать 3/5 величины влагоёмкости материала носителя. Однако эта операция в любом случае сопровождается частичным (до 7-10%) вымыванием раствора соли из сотовой структуры и тем больше, чем больше величина C_0 . С целью увеличения внутренней поверхности пор в раствор пропитки можно вводить мочевину как разрыхлитель будущих оксидов подложки, что позволяет одновременно нейтрализовать выбросы оксидов азота при прокаливании носителя.

Таблица

N обр.	m	τ мин	τ_d мин	τ_n час	σ_1 %	σ_2 %	σ_3 %	σ_4 %	σ_5 %	σ_3 %	σ_p %	Φ
1.	0,10	15	-	-	1,13	1,01	1,10	1,02	0,33	0,92	1,09	0,30
2.	0,10	1	14	1	1,81	1,43	1,14	1,23	1,74	1,47	1,29	0,96
3.	0,10	2	12	3	1,20	0,96	1,12	2,27	-	1,29	1,11	1,88
4.	0,10	15	10	2	0,72	0,92	1,03	1,93	-	1,11	1,15	2,68
5.	0,13	28	40	-	0,47	0,69	1,01	1,62	2,68	1,29	1,42	5,70
6.	0,21	11	22	1	1,12	1,15	1,82	4,25	-	2,06	2,04	3,81
7.	0,10	3	60	20	0,31	0,50	1,37	3,29	-	1,12	1,08	10,6

В таблице приведены экспериментальные и расчетные данные по зависимости фактора неравномерности (отношение концентрации оксидов в верхнем и нижнем фрагменте катализатора) $\Phi = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ от условий пропитки и провяливания носителя ($C_0=92$ г/л; $H=86$ мм, раствор $ZrO(NO_3)_2$). Хорошее совпадение экспериментальных σ_3 и расчетных σ_p величин концентраций оксидов свидетельствует о правильности выбранной методики их определения. Табличные данные наглядно демонстрируют возможность надежного регулирования состава катализатора по его высоте, что создает хорошие предпосылки для более широкого использования блочных катализаторов практически в любых каталитических процессах.

Одна из реальных областей использования катализаторов переменного состава - это нейтрализация токсичных выбросов бензиновых (или

ПШ-12

дизельных) двигателей, которую желательно реализовать в пределах длины одного блочного катализатора, т.е. осуществить реакции восстановления оксидов азота и окисления СО и углеводородов на одном блоке катализатора не только переменного по составу, но и различного по качеству компонентов. Предлагаемая технология позволяет это реализовать. Это иллюстрируется экспериментами с образцами катализаторов, имеющих на своих торцевых фрагментах концентрации диоксида палладия, отличающиеся между собой в 1,75-3,0 раза. При прохождении через эти катализаторы смеси СО с воздухом в направлении увеличения содержания про-мотора степени окисления СО при одинаковой температуре на 12-18% больше, чем при прохождении газа в направлении убыли концентрации промотора, и на 10% больше, чем тогда, когда контакт имеет равномерно распределенную концентрацию диоксида палладия. Этот феномен можно объяснить тем, что по мере прохождения газа по высоте фрагмента растёт число активных центров с активатором, на которых и реализуется реакция окисления СО [2].

Преимущества новой технологии

1. Возможность целенаправленного регулирования состава катализатора по его высоте.
2. Более рациональное использование пропиточных растворов.
3. Реальная экономия активных компонентов, в первую очередь соединений благородных металлов.
4. Повышение селективности каталитических реакций.

Литература

1. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. и др. Технология катализаторов. Ленинград, "Химия", 1989, с.272.
2. Пятничко А.И., Денисов А.А., Гриненко С.Б., Охупкин А.Г., Голуб И.Н. Сб. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. С-Петербург, 1995, Т.1, с.115-117.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ, КАТАЛИЗАТОРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.А. Буянов, В.В. Чесноков

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, Россия

В последние 15-20 лет возникло новое направление исследований в области синтеза углеродминеральных (УМ) композиционных материалов, получаемых путем каталитического разложения углеводородов на минеральной основе. Такие композиты могут применяться как адсорбенты, носители, катализаторы, углерод-углеродные изделия для машиностроения, спеццелей, а также для создания принципиально новых технологических процессов.

Целенаправленное приготовление таких материалов с необходимыми свойствами возможно лишь на основе знания механизмов и закономерностей каталитического образования углерода (кокса) и формирования его в различные морфологические и кристаллографические разновидности.

На сегодня заслуживают внимания три возможных механизма каталитического образования углерода (кокса).

До конца семидесятых годов господствовало представление о каталитическом образовании продуктов уплотнения (кокса) по, так называемой, "консеккутивной схеме реакций". Такая схема представляется как ряд последовательных реакций образования "мономеров уплотнения" и промежуточных продуктов уплотнения на основе полимеризации, конденсации, дегидроциклизации, связывания ароматических колец и обеднения водородом вплоть до графитовой структуры.

По этой схеме имеет место островное отложение продуктов уплотнения, переходящее в полное зачехление поверхности катализатора. Послойное отложение кокса позволяет получать весьма ограниченный ассортимент возможных УМ-продуктов. Такие продукты находят применение как адсорбенты и носители с ограниченными возможностями вариации свойств. Полу-

ПЛ-13

чение УМ-продуктов по схеме консекитивных реакций не представляет больших проблем [1].

Несколько лет назад был обнаружен и описан механизм образования углеродных отложений через разложение углеводородов на металлах платиновой группы, получивший название "слитного механизма компенсированного распада" [3-5]. Такой механизм приводит к равномерному зачехлению поверхности металлических частиц углеродными отложениями без образования каких-либо интересных морфологических структур. В конце семидесятых годов открыт и к настоящему времени обстоятельно изучен "механизм карбидного цикла" образования графитовых структур [1, 5-7]. Механизм состоит из двух этапов: 1) Химического - каталитическое разложение углеводородов на лобовой стороне катализирующей металлической частицы через промежуточные карбидоподобные соединения; 2) физического - образование центров кристаллизации фазы графита, миграция атомов углерода путем диффузии через каталитическую частицу к центрам кристаллизации графитовой фазы на тыльной стороне металлической частицы с образованием различных морфологических и кристаллографических видов.

Теория и экспериментальные измерения позволили определить природу функциональных нагрузок на "лобовую" и "тыльную" стороны катализирующих металлических частиц, механизм образования центров кристаллизации графита, особенности диффузионного транспорта атомов углерода от лобовой стороны, где они образуются, к тыльной стороне, где формируется фаза графита.

Показано, как влияют кристаллографические и кристаллохимические свойства металлических частиц и свойства отдельных их граней на свойства образующихся на них графитовых структур [8-10].

На примерах Fe, Co, Ni и их сплавов с модифицирующими металлами, влияющими на параметры решетки, показана возможность управлять процессом формирования графитовых фаз с различными морфологическими структурами.

Выделено три основных "базовых" структурных типа графитовых нитей, а также группы первичных и вторичных свойств графитовых образований.

Сформулированы методы управления синтезом углеродминеральных материалов с заданными свойствами путем вариации свойств катализирующих металлических частиц, природы разлагающихся углеводородов и режимов процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянов Р.А. - Закоксование катализаторов, Новосибирск, Наука, 1983, 207 с.
2. Боронин А.И., Бухтияров В.И., Квон Н.Р., Чесноков В.В., Буянов Р.А. - Изв. СО АН СССР, 1990, в.2, с.75-84.
3. Boronin A.J., Buchtayarov V.J., Chesnokov V.V., Buyanov R.A.- React. Kinet. Catal. Lett. 1991, v.43, N1, p.99-105.
4. Boronin A.J., Buchtayarov V.J., Kvon N.R., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. - Surface science, 1991, v.289, p.284-301.
5. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.С. - Кинетика и катализ, 1977, т.18, с.1021-1028.
6. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. - Кинетика и катализ 1979, т.20, с.207-201.
7. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д. - Кинетика и катализ, 1979, т.20, с.477.
8. Zaikovski V.J., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. - Applied catalysis, 1988, v.38, p.41-52.
9. Чесноков В.В., Зайковский В.И., Буянов Р.А., Молчанов В.В., Плясова Л.М. - Кинетика и катализ, 1994, т.35, с.146-151.
10. Буянов Р.А., Чесноков В.В. - Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т.3, N3 с. 177 - 186

**НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ
СТАДИЯХ СИНТЕЗА**

В.И.Якерсон (ИОХ РАН, Москва),

Е.З.Голосман (Новомосковский институт азотной промышленности, г.Новомосковск)

1. Катализ является мощным средством управления химическими реакциями, регулирования их скорости и направления в сторону образования целевых продуктов. Хотя работы в области катализа ведутся широко, все еще продолжает сохраняться заметное отставание теории от требований, выдвигаемых практикой. Огромное значение имеет выявление закономерностей формирования гетерогенных катализаторов и носителей на различных стадиях их синтеза с целью получения катализаторов с заданными свойствами.

2. Новым направлением в решении этих задач является создание алюминий-содержащих контактов на базе чистых алюминийсодержащих цементов и алюминатов щелочноземельных металлов, в частности, алюминатов кальция. Разработка указанных контактов позволила решить ряд проблем, связанных с активностью, селективностью, термостабильностью, механической прочностью катализаторов, экологическими требованиями к условиям их получения и эксплуатации. Комплексный подход к созданию и изучению формирования катализаторов на базе глиноземистых цементов позволил создать единую основу для разработки целого ассортимента контактов. Эта основа включает гибкую единую технологию, общие исходные реагенты, однотипные методы введения активных компонентов и т.д.

3. Формирование алюминийсодержащих носителей и адсорбентов включает сложные процессы, приводящие к изменению фазового состава при гидратации и термализе, образованию гидратных, безводных и карбонизированных фаз, возникновению соединений с необычной координацией алюминия по кислороду, сильному развитию поверхности и пористой структуры. Изменение объема твердой фазы при гидратации, превращении гидроалюминатов кальция и карбонизации влияет на механическую прочность. Связь между прочностью и фазовым составом имеет сложный характер,

определяемый соотношением различных фаз, их дисперсностью и условиями образования. Создание носителей, адсорбентов и катализаторов на базе глиноземистых цементов включает стадии обработки в водных средах, термоллиза, извлечения кальция из структуры, разрушения гидроксидной и карбонатной пленок, а в случае необходимости и дополнительного введения ионов щелочноземельных металлов. С применением методов ИК-спектроскопии, ЯМР и квантово-химических расчетов установлено, что в безводных алюминатах кальция (и других щелочноземельных металлов) существует только необычная тетраэдрическая координация алюминия по кислороду. Это ставит под сомнение универсальность правила Ловенштейна.

4. Глиноземистые цементы и их компоненты служат базой для создания эффективных каталитических систем, в основе приготовления которых лежат реакции гидратации цемента и алюминатов кальция и их взаимодействия с гидроксокарбонатами таких металлов как никель, цинк, медь, кобальт, магний и др. Рассмотрен необычный механизм формирования контактов на цементной основе через стадии химического смешения, который включает гидратацию цементов и их обменную реакцию с гидроксокарбонатами металлов, извлечение из алюминатов кальция оксида кальция в виде CaCO_3 , образование гидроксоалюминатов металлов (ГАМ) с молярным соотношением $\text{MO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, переход при термоллизе ГАМ в твердые растворы $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, образование многофазной системы с сильно развитой поверхностью. Если катализатор формируется с участием двух металлов (например, никельмедные, медьцинковые, медькобальтовые, кобальтмагниевые и другие цементосодержащие катализаторы), принципиальной особенностью механизма является образование смешанных гидроксокарбонатов металлов (или их твердых растворов) в начальной стадии, смешанных гидроксоалюминатов металлов (или их твердых растворов) в средней стадии и смешанных оксидных твердых растворов в конечной стадии формирования оксидных систем. Важную роль играет анионное модифицирование низкотемпературных твердых растворов.

5. Дана общая схема формирования цементосодержащих катализаторов с одним активным компонентом. При смешении гидроксокарбоната металла и глиноземистого цемента ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_4\text{O}_7$) протекает химическая реакция, в результате которой возникают ГАМ, гидроксокарбоалюминат металла, кальцит, гипс и гидроалюминат кальция, например, трехкальциевый алюминат C_3AH_6 (где $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$). В результате возникает многофазная система с развитой поверхностью. При термообработке ГАМ переходит в неупорядоченный анион-

модифицированный твердый раствор $\text{MO-Al}_2\text{O}_3$, выделяющий при термообработке избыток MO и переходящий в систему $\text{MO/MO-Al}_2\text{O}_3$, а затем и в $\text{MO/MAl}_2\text{O}_4$. При повышенных температурах M^{2+} из MAl_2O_4 может вытесняться Ca^{2+} . Так как кислотно-основное взаимодействие в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ сильнее, чем в системе $\text{MO-Al}_2\text{O}_3$, присутствие Ca^{2+} предотвращает шпинелеобразование. При необходимости получения катализатора в восстановленной форме каталитическую систему подвергают соответствующей обработке на стадии образования твердого раствора $\text{MO/MO-Al}_2\text{O}_3$. В результате формируется система $\text{M}^0\text{M}^{1+}/\text{MO/MO-Al}_2\text{O}_3$. Создание развитой поверхности обеспечивают такие фазы как неупорядоченный твердый раствор $\text{MO-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , C_{12}A_7 . Механическая прочность определяется наличием грубодисперсных и высокодисперсных фаз. Твердые растворы и цементсодержащие структуры оказывают благоприятное воздействие на термостабильность системы.

6. Никельцементные катализаторы представляют собой на всех стадиях формирования многофазную систему. Гидрокарбонат никеля в ходе химического смешения легко вступает в реакцию с цементом, образуя гидроксоалюминаты и гидроксокарбоалюминаты никеля, которые играют роль предшественников анионмодифицированных неупорядоченных твердых растворов $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. Последние являются источником восстановленной системы $\text{Ni}^0/\text{NiO/NiO-Al}_2\text{O}_3$ или же, при высокотемпературной окислительной обработке, системы $\text{NiO/CaAl}_2\text{O}_4$. Кривые свойство-состав для этих систем проходят через максимум. При средних составах реакции между компонентами, приводящие к сильному изменению фазового состава и развитию поверхности, протекают в наибольшей степени. При гидратации координация алюминия от тетраэдрической (Al_T) переходит к октаэдрической (Al_O), а при термолize вновь возникает Al_T . На основе никельцементной системы созданы катализаторы метанирования CO и CO_2 , получения защитных атмосфер диссоциацией аммиака, а также катализаторы для экологического катализа.

7. Формирование цинкцементных хемосорбентов-катализаторов сероочистки протекает через образование гидроксоалюминатов цинка (ГАЦ), цинкалюминивой шпинели и кальцита. Вследствие более высокой реакционной способности CaAl_2O_4 (СА) по сравнению с CaAl_4O_7 (CA_2) в первом случае цинковый компонент связывается сильнее. За развитие поверхности ответственны два процесса: гидратация цемента и его реакция с источником цинка. Замена части СА или CA_2 на Al_2O_3 , т.е. использование смешанного носителя, позволяет регулировать взаимодействие оксида цинка с носителем. Ключевым соединением является ГАЦ, при термолize переходя-

щий в твердый раствор $ZnO-Al_2O_3$, а затем, с выделением ZnO , и в систему $ZnO/ZnAl_2O_4$. Активность катализатора в процессах сероочистки определяется наличием свободной фазы ZnO . Основной задачей при формировании катализатора является достижение максимально несвязанного состояния цинка, источником которого служат также гидроксокарбонат цинка (ГКЦ). Активный контакт получен при введении ГКЦ в цементный носитель с развитой поверхностью. Катализаторы-хемосорбенты сероочистки применимы и в экологическом катализе для удаления серосодержащих соединений.

8. Формирование медьцементных каталитических систем подчиняется общим закономерностям, таким как протекание обменных реакций с образованием $CaCO_3$, развитие поверхности, образование многофазной системы и механически прочной структуры. Ключевое соединение -- гидроксоалюминат меди. Кривые свойство--состав проходят через максимум. Принципиальное значение имеет связывание медного компонента и его стабилизация, что позволяет получить систему, в которой медь переходит в различные зарядовые состояния, и которая одновременно устойчива к термовоздействиям. Степень превращения в реакции конверсии CO водяным паром линейно растет с увеличением содержания гидроксоалюмината -- предшественника активной фазы, что подтверждает гипотезу о связывании меди. Более сложная, но управляемая картина наблюдается в случае введения вместе с цементом не одного, а нескольких активных компонентов. Так, формирование медьцинкцементных катализаторов протекает через взаимодействие с цементом гидроксокарбонатов меди и цинка, в том числе и смешанных, и образование смешанных гидроксоалюминатов меди и цинка. На базе медьцинкцементной системы разработаны катализаторы гидрирования масляных альдегидов и продуктов гидроформилирования пропилена, а на базе медьникельцементной системы -- катализаторы очистки технологических газов от кислорода.

9. Рассмотрены три способа получения алюминийцементсодержащих катализаторов: а) вступление цемента в химическую реакцию с источником активного компонента, например, с гидроксокарбонатами металлов; б) использование главным образом гидравлических свойств глиноземистых цементов; в) совмещение процессов формирования активной фазы и гидратационного твердения цементов в условиях гидротермального синтеза, гидротермальной и воздушно-влажной обработок.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ.**

Пахомов Н.А., Буянов Р.А.

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск.

Практическая важность нанесенных биметаллических катализаторов для процессов риформинга и дегидрирования инициировала огромное число работ, которым посвящена масса публикаций и монографий. Эмпирическое наступление на проблему разработки катализаторов данного класса, особенно на начальном этапе ее развития, велось столь интенсивно, что сложилась в какой-то мере парадоксальная ситуация: оказались запатентованными практически все возможные способы получения и доступные модифицирующие добавки, а каких-либо удовлетворительных теорий приготовления не создано. В настоящем докладе рассмотрены проблемы, которые возникают при создании теории приготовления нанесенных биметаллических катализаторов, и на примере катализаторов дегидрирования низших C_3 - C_5 парафинов сделана попытка выявить как общие, так и специфические закономерности их формирования.

В докладе сделан обзор основных моделей активных компонентов в таких катализаторах. Показано, что в литературе в основном обсуждаются две альтернативные модели. Согласно первой - роль добавки состоит в образовании сплавных частиц с активным металлом. Вторая - предполагает образование кластеров активного металла, стабилизированных взаимодействием с поверхностными низковалентными ионами модифицирующего элемента. В настоящее время с помощью современных методов исследования достаточно надежно доказано образование нанесенных сплавов платины с рядом легковосстанавливающихся элементов I-IV Б групп. Однако при объяснении причин изменения каталитических свойств платины, как правило, отмечается лишь факт образования сплава, а вопрос сохранения или изменения кристаллической структуры активного компонента выпадает из поля зрения.

Нами при исследовании нанесенных на шпинельные носители платиновых катализаторов, модифицированных добавками Cu, Zn, In, Sn и Pb, показано наличие определенной связи между кристаллохимическими

свойствами сплавов и их каталитической активностью в реакции дегидрирования низших парафинов. Установлено, что наибольшую активность и селективность проявляют катализаторы, в которых присутствуют частицы твердых растворов г.ц.к. структуры соответствующей добавки в платине с содержанием неактивного металла не более 25 ат. % [1-2]. Сплавы других кристаллических структур и с более высоким содержанием второго элемента: PtSn, σ -PtZn, PtIn, PtPb, имеют более низкую каталитическую активность. Следует подчеркнуть, что модифицирующие добавки Sn и In, несвязанные в частицы сплава, не являются инертными примесями в катализаторах. Они подавляют центры, ответственные за протекание реакции коксообразования на поверхности носителя [3]. В связи с этим, общим правилом при приготовлении биметаллических катализаторов дегидрирования является разработка условий синтеза на поверхности носителя дисперсных частиц сплавов г.ц.к. структуры с избытком платины по отношению к добавке. При этом оптимальное брутто отношение компонентов в катализаторе должно характеризоваться избытком добавки по отношению к платине.

При синтезе нанесенных высокодисперсных биметаллических платиновых систем не удастся в полном объеме использовать фазовые диаграммы состояния для массивных сплавов. Процесс формирования нанесенных сплавов сложным образом зависит от комплекса взаимосвязанных факторов. Однако, параметры приготовления зачастую являются вторичными по отношению к физико-химическим свойствам тройной системы: носитель-предшественники активного металла и модифицирующей добавки. Иными словами, определяющим звеном в процессе формирования сплавов является протекание реакций взаимодействия наносимых компонентов как с носителем, так и между собой, на различных этапах приготовления катализаторов. В докладе рассмотрены основные типы таких взаимодействий и проанализировано их влияние на процесс формирования активных сплавов на носителях шпинельной структуры.

Нами были изучены закономерности сорбции хлорплатинат-аниона и катионов модифицирующих добавок на поверхности $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ и $\gamma-Al_2O_3$ при их раздельном, последовательном или совместном нанесении из растворов с pH меньшим, чем pH в изоэлектрической точке носителя [4]. Показано, что сорбция $PtCl_6^{2-}$ -иона протекает по механизму анионного обмена с OH-группами носителя, а закрепление катионов осуществляется по

ПЛ-15

механизму обмена Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} и In^{3+} соответственно с поверхностными катионами Mg^{2+} (или Zn^{2+}) и Al^{3+} , входящими в структуру носителей.

Процессы сорбции из бинарных растворов в значительной степени различаются для добавок, образующих (Pt-Sn система) и необразующих с платиной комплексные соединения. Так, сила и величина сорбционной емкости анионов Pt-Sn комплексов на порядок ниже по сравнению с хлорплатинат-ионом. В случае отсутствия взаимодействия в пропиточном растворе наблюдается сложное взаимное влияние хлорплатинат-аниона и катиона модифицирующей добавки на процесс сорбции, несмотря на различные механизмы их закрепления из однокомпонентных растворов. Показано, что более надежно регулировать процесс сорбции удастся при последовательном нанесении сначала модифицирующей добавки, а затем платины.

Модифицирующие добавки по характеру их взаимодействия с носителем и платиной в процессе термических обработок разделены на две группы: а) добавки, образующие с платиной на стадии окислительной обработки сложные оксидные соединения типа CuPt_3O_6 , а с носителем - поверхностные и объемные твердые растворы или алюминаты; б) добавки, образующие поверхностные соединения с носителем в процессе восстановления и не взаимодействующие с платиной в процессе окислительной термообработки. Характерным представителем второй группы являются добавки олова. Установлено, что образование бинарных оксидных соединений платины с добавкой способствует повышению дисперсности сплавов, формирующихся при последующем восстановлении катализаторов.

Степень взаимодействия добавок с носителями зависит от структуры и удельной поверхности последних. Так, она наивысшая для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наименьшая для шпинелей. По этой причине предварительное восстановление непрокаленных Pt-Sn, Pt-Cu и Pt-In систем, нанесенных на шпинели, приводит к преимущественному восстановлению добавок до нульвалентного состояния и формированию грубодисперсных сплавов, обогащенных неактивным металлом. При предварительном восстановлении Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов процесс осложнен образованием поверхностных алюминатов Sn(II) и здесь удастся получить активные сплавы г.ц.к. структуры.

Наилучшим методом синтеза биметаллических катализаторов, содержащих активные сплавы, является восстановление предварительно окисленных образцов с заданным оптимальным соотношением компонентов. Для всех

изученных систем установлена экстремальная зависимость активности в реакции дегидрирования от соотношения "добавка/Pt" в катализаторе. В докладе приведены примеры, показывающие, что положение экстремума существенным образом может изменяться при изменении природы добавки, но сохранении природы носителя, и наоборот. При сохранении этих параметров постоянными положение экстремума зависит от метода и условий нанесения компонентов. Для Pt-Sn катализаторов показано, что процесс формирования сплавов в случае совместного нанесения компонентов определяется природой присутствующих в растворах Pt-Sn комплексов [5].

Формирование сплавов и их поверхности продолжается в процессе каталитического дегидрирования парафинов. Данная реакция оказалась очень удобной для изучения проявления эффектов поверхностной и объемной сегрегации сплавов. Связано это с тем, что процесс можно проводить либо в восстановительной среде с целью получения олефинов, либо при разбавлении сырья водяным паром для сдвига равновесия реакции в сторону диолефинов. В первом случае происходит обогащение поверхности платиной, а во втором - поверхность может обогащаться неактивным металлом. Приведены экспериментальные данные, показывающие, что при изменении состава реакционной среды могут кардинально меняться каталитические свойства исследованных в работе сплавов.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Pakhomov N.A. and Buyanov R.A. // *Advances in Catalysis Science and Technology*. New Delhi: Wiley Estenu Limited, 1985, P.305-311.
2. Пахомов Н.А., Зайцева Н.А., Мороз Э.М. // *Кинетика и катализ*, 1992, т.32, вып.2, С. 426-434.
3. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. и др.// *Кинетика и катализ*, 1991, т.31, вып.6, С. 1494.
5. Pakhomov N.A. and Buyanov R.A. // in: *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Sixth International Symposium. Prep. Louvain-la-Neuve (Belgium), 1994, V.3, P.323-332.*
6. Пахомов Н.А., Зайцева Н.А., Буянов Р.А. // в: *V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, Ин-т катализа СО АН СССР, 1986, С. 186.*

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ C₃-C₅

В.А.Зажигалов¹, А.И.Харламов², Л.В.Богудкая¹,

И.В.Бачерикова¹, В.Э.Яременко¹, Е.Сток³

¹Институт физической химии НАН Украины, Киев,

²Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев,

³Институт катализа и физико-химии поверхности ПАН,
Краков, Польша

Оксидные ванадий-фосфорные катализаторы (V-P-O) являются перспективными системами для парциального окисления парафинов C₃-C₅[1]. На практике наиболее часто используются композиции, содержащие добавки промотирующих элементов[2,3]. Метод их введения: смешение V-P-O предшественника с суспензией соли промотора в органическом растворителе (соотношение растворитель/промотор близко к 10/1) и нагрев.

При эксплуатации катализаторов снижается эффективность их действия, что связано с уносом фосфора и промоторов[1-3]. Регенерация контактов - обработка парами фосфорорганических веществ. Потери промоторов не восполняются.

В работе рассмотрены данные по использованию механохимии и баротермальной обработки для модификации свойств V-P-O контакта, введения промоторов и регенерации катализатора. Метод приготовления образцов, их исследования РФА, ТЭМ и РЭС описаны в [4]. Условия механохимической обработки аналогичны [5], а баротермальной [6]. Каталитические свойства изучены в окислении пропана, н-бутана, н-пентана.

Синтез V-P-O катализаторов. Гидротермальным синтезом из оксида ванадия (V и IV) и H₃PO₄ получен β-VOPO₄. Увеличение времени и температуры обработки повышает степень его дисперсности. При органотермальном синтезе, в зависимости от температуры и продолжительности, получены β-VOPO₄ и VOHPO₄·0,5H₂O или их смесь. Природа органическо-

го компонента влияет на состав продукта и его дисперсность. Свойства полученных катализаторов не отличаются от свойств образцов, полученных традиционным методом (табл.1).

Таблица 1. Свойства образцов, полученных баротермальным (БТ) и традиционным (ТС) методами в окислении н-бутана

Показатели	$\beta\text{-VOPO}_4$		$\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}^*$	
	ТС	БТ	ТС	БТ
Конверсия, %	56	52	48	46
Селективность, мол.%	22	21	68	65

*Катализатор - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, образующийся из $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при активации реакционной смесью в реакторе.

Модификация свойств V-P-O композиции. При баротермальной обработке V-P-O природа растворителя влияет на его кристаллографическую структуру (интенсивность линии плоскости (001) (табл.2)). При обработке сверхстехиометрический фосфор диффундирует на поверхность (табл.2). Это приводит к увеличению селективности по малеиновому ангидриду (МА) и акриловой кислоте (АК) при окислении н-бутана и пропана, соответственно. При окислении н-пентана открывается новый маршрут реакции - образование цитраконового ангидрида

Таблица 2. Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	$I_{5,7}/I_{2,9}^*$	E_{∞} электронов, эВ			$(P/V)_S$
		P 2p	V 2p	O 1s	
V-P-O	0,74	133,9	517,5	531,7	1,43
V-P-O-БТ	0,99	133,7	517,4	531,5	1,74
V-P-O-MX	0,86	133,7	517,4	531,6	1,76
V-P-Vi-O	0,88	133,7	517,4	531,5	1,82
V-P-Vi-O-БТ	1,13	133,8	517,5	631,6	1,98
V-P-Vi-O-MX	1,18	133,7	517,4	531,6	2,09
V-P-O/ Vi_2O_3 -MX	1,15	133,8	517,6	531,7	2,02
VP-O/ ViPO_4 -MX	1,21	133,6	517,2	531,4	1,96

*Соотношение интенсивностей линий 5,7 и 2,94 А (РФА).

ПЛ-16

(табл.3). При межахимической обработке (МХ) данного соединения в отсутствие диспергатора наблюдается хаотичное измельчение гранул. В воде происходит их частичное растворение (ТЭМ). При использовании спирта наблюдается преимущественное раскалывание частиц, параллельно (001), что видно из табл.2. С увеличением времени обработки отмечены вторичные эффекты, связанные с уменьшением содержания плоскости (001). Возникающие при обработке локальные разогревы вызывают диффузию фосфора на поверхность (табл.2). Это повышает селективность окисления парафинов (табл. 3).

Таблица 3. Каталитические свойства образцов в окислении.

Катализатор	C ₄ H ₁₀ *		C ₃ H ₈ **		C ₅ H ₁₂ ***		
	X, %	S _{МА} , %	X, %	S _{АК} , %	X, %	S _{МА} , %	S _{ПА} , %
V-P-O	68	67	37	58	67	32	0
V-P-O-БТ	68	70	-	-	56	33	5
V-P-O-МХ	70	69	42	64	-	-	-
V-P-Vi-O	73	68	40	62	58	37	11
V-P-Vi-O-БТ	78	74	38	69	54	39	12
V-P-Vi-O-МХ	80	70	37	73	52	44	14
V-P-O/Vi ₂ O ₃ -МХ	82	71	-	-	57	40	8
V-P-O/ViPO ₄ -МХ	84	74	39	74	59	43	12

*T=405°C, V=2000ч⁻¹; **T=425°C, V=1500ч⁻¹; ***T=350°C, V=2400ч⁻¹

Промотирование V-P-O катализатора. Данные табл. 2 и 3 показывают, что механохимический способ введения добавки висмута (V-P-O/ViPO₄ и V-P-O/Vi₂O₃) позволяет получать катализаторы, не уступающие образцу, синтезированному традиционным способом (V-P-Vi-O). Показано, что оксид висмута переходит в фазу высокодисперсного фосфата (ТЭМ, РЭС).

Регенерация V-P-O катализаторов. Данные табл. 2 и 3 показывают, что механохимия - эффективный способ регенерации катализатора, когда снижение его показателей связано

с уносом промотора (см. V-P-O/ V_2O_5 и V-P-O/ VPO_4). Баротермальная обработка использована для контакта, дезактивация которого определяется уносом фосфора. В этом случае повышение селективности катализаторов (табл. 4) может быть осуществлено при их обработке H_3PO_4 , P_2O_5 и фосфором.

Таблица 4. Свойства образцов после БТ обработки.

Катализатор	Окисление C_4H_{10}		Окисление C_3H_8	
	X, %	S_{MA} , %	X, %	S_{AK} , %
Исходный	81	68	43	65
Дезактивированный	78	54	41	48
БТ- H_3PO_4	83	66	42	59
БТ- P_2O_5	79	67	39	63
БТ-фосфор	78	63	38	58

Таким образом, механохимия и баротермальная обработка могут быть эффективными альтернативными методами синтеза, модификации и регенерации катализаторов парциального окисления парафинов $\text{C}_3\text{-C}_5$.

Часть исследований выполнена при поддержке ISF (гранты No UBI000 и UBI200).

Литература

1. *Vanadyl Pyrophosphate Catalysts* G.Centi, Ed., Catal. Today, 1993, 16, 1-147.
2. G.L.Hutchings. *Appl. Catal.*, 1991, 72, 1-32.
3. F.Cavani, F.Trifiro. In: *Preparation of Catalysts VI*. Elsevier: Amsterdam, 1995, 1-25.
4. V.A.Zazhigalov, J.Haber, J.Stoch, G.A.Komashko, A.I. Pyatnitskaya, V.M.Belousov. *Appl. Catal.*, 1993, 96, 135-150.
5. В.А.Зажигалов, Л.В.Богуцкая, И.В.Бачерикова, А.И.Харламов, Е.Сток. *Теоретич. и эксперим. химия*, 1995, 31, 313-315.
6. В.А.Зажигалов, И.В.Бачерикова, В.Э.Яременко, И.М.Астрелин, Е.Сток. *Теоретич. и эксперим. химия*, 1995, 31, 250-253.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЕ
ПРОИЗВОДСТВА СФЕРИЧЕСКИХ АЛЮМООКСИДНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ, АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ.

Золотовский Б.П.*, Буянов Р.А., Бухтиярова Г.А., Мурин В.И*.,
Грунвальд В.Р.*, Демин В.В.**, Сайфуллин Р.А**.

*Институт катализа СО РАН, * – ВНИИГАЗ,*

*** – АО “Целковский завод Агрохим”*

Активный оксид алюминия находит широкое применение в химической, нефтехимической, энергетической и газовой промышленности. в качестве катализаторов, адсорбентов и носителей.

В качестве исходного сырья при промышленном получении алюмооксидных катализаторов и носителей обычно используют технический гидрат глинозема (гидраргиллит), однако для получения катализаторов с развитой поверхностью и пористостью и хорошей каталитической активностью используют метод переосаждения, состоящий в растворении гидраргиллита в кислоте или щелочи с последующим осаждением гидроксида алюминия путем добавления щелочи или кислоты, соответственно. Этот метод (переосаждение) имеет ряд существенных недостатков: большой расход кислот и щелочей, многостадийность, загрязнение продукта примесными ионами, и, как следствие, большое количество сточных вод, необходимых для отмывки от примесей катионов.

В Институте катализа и АО “Катализатор” разработана и широко используется для наработки опытно – промышленных партий технология, основанная на методах механохимической и термохимической активации твердых тел [1 – 3]. При этом выпускается АОА в виде черенков различного диаметра [4]. Получение по этой технологии сферических гранул АОА крайне затруднено, так как свежесформированные, равноразмерные черенки необходимо закатать на горизонтальном тарельчатом окатывателе. Наряду с рядом достоинств, таких, как малый расход реагентов (кислот и

щелочей) на стадии активации гидаргиллита, эта технология имеет и недостатки: использование водных растворов на стадии гидратации продукта ТХА обуславливает наличие стоков и небольших газовых выбросов.

В данной работе изложены физико-химические основы новой технологии производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов.

Известно [2,3], что при дегидратации технического гидрата глинозема в условиях быстрого нагрева (метод термохимической активации) происходит образование молекулярной воды и ее удаление, при этом сохраняется слоистость структуры, характерная для исходного продукта. Таким образом, полученный продукт быстрой дегидратации технического гидрата глинозема (продукт ТХА) находится в неравновесном метастабильном состоянии, реитгеноаморфен и обладает повышенной реакционной способностью. При этом продукт дегидратации (продукт ТХА) проявляет новые уникальные свойства. Одно из них — возможность гидратации с образованием гидроксидов. Знание механизма формирования и роста кристаллов гидроксидов при гидратации продукта ТХА в водных средах позволяет целенаправленно формировать гидроксиды со структурой байерита или псевдобемита.[1,5]. На начальном этапе гидратации происходит взаимодействие молекул воды с координационно ненасыщенными катионами Al, и уже через 3 минуты методом ЯМР ^{27}Al наблюдаются катионы Al только в октаэдрической координации, характерной для гидроксидов алюминия. Следовательно, молекулы воды переходят из физически связанного состояния в структурно связанное. Этот переход является тем основным физико-химическим процессом, на основе которого разработана и создана технология производства оксида алюминия в виде сферических гранул.

Продукт быстрой дегидратации технического гидрата глинозема (продукт ТХА, Флаш-продукт и т.д.) определенного гранулометрического состава подают на тарельчатый окатыватель одновременно с водным раствором связующего. Частицы порошка продукта ТХА в присутствии

ПЛ-17

водного раствора связующего прилипают друг к другу, формируя агломераты. Такие агломераты, поднимаясь по наклонной плоскости вращающейся тарели, срываются и скатываются под собственной тяжестью в нижнюю часть тарели, при этом постепенно происходит формирование сферических гранул. Этот процесс происходит многократно, в непрерывном режиме к агломератам прилипают новые частицы. Агломераты уплотняются, водный раствор связующего взаимодействует с частицами продукта ТХА и между последними через некоторое время образуются прочные контакты. Сферические гранулы, достигая определенного размера (3–7мм), пересыпаются через край окатывателя и поступают на стадию сушки и термообработки.

В зависимости от состава исходного порошка и состава связующего раствора, угла наклона тарели, скорости вращения, времени пребывания сферических гранул на тарели, условий дальнейшей обработки готовых гранул существует возможность варьирования физико–химических свойств получаемых гранул в широком интервале. Например, насыпной вес может изменяться от 0,64 до 0,85 г/см³, величина удельной поверхности – от 150 до 380 м²/г, можно управлять распределением гранул по размерам в широких пределах – от 2,5 до 10мм в диаметре.

Некондиционные гранулы размалывают и подают в голову процесса на тарельчатый окатыватель. Связующее выбирается таким образом, что при термическом разложении не образуются какие–либо вредные газовые выбросы.

Разработанная технология производства сферического оксида алюминия реализована на Щелковском предприятии "Агрохим" для получения алюмооксидных катализаторов процесса Клауса. Экспертная оценка физико–химических и каталитических свойств катализатора ИК–27–25, выполненная во ВНИИГАЗ, подтвердила, что качество выпускаемого катализатора соответствует требованиям, предъявляемым АО "Газпром" при закупке импортных алюмооксидных катализаторов для процесса Клауса.

Таким образом, глубокое изучение физико-химических свойств продуктов быстрой дегидратации тригидроксида алюминия позволило в кратчайшие сроки разработать технологию и впервые в России создать производство сферических гранул активного оксида алюминия. Созданное производство характеризуется полным отсутствием стоков, твердых отходов и вредных газовых выбросов и благодаря этому предложенная технология является наиболее экологически чистой из всех имеющихся в настоящее время.

Список литературы:

1. Золотовский Б.П., Буянов Р.А. и др. В сб. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", Новосибирск, 1990, с.108–118.
2. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П., Изв. СО АН СССР, сер.хим.наук, 1986, в.5, с. 39–44.
3. Zolotovskii B.P., Taraban E.A., Buyanov R.A., NATO CSI Series E, Appl.Sci. v.282 Flash Reaction Processes, 1995, Kluwer Acad. Publishers, p. 73–94.
4. Zolotovskii B.P., Buyanov R.A., Bukhtiyarova G.A., Demin V.V., Tsybulevskii A.M. Low-waste production of alumina catalysts for gas sulfur recovery //React. Kinet. Catal. Lett, 1995, v.55, №2, p.523–535.
5. Золотовский Б.П., Крюкова Г.Н., Буянов Р.А.и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук,1989, в.6, с. 111–115.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЧЕРЕЗ
КОАГЕЛЬ, И СОЗДАНИЕ АССОРТИМЕНТА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Л. Г. Симонова, Е. Л. Михайленко, В. Б. Фенелонов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

Силикагель и кремнеземсодержащие материалы широко используются в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, наполнителей, а также являются уникальными объектами для фундаментальных исследований закономерностей формирования аморфных дисперсных систем, явлений адсорбции, взаимодействия носителей с активным компонентом [1, 2]. Зарубежные фирмы производят и используют сотни товарных марок силикагелей и ведут интенсивные поиски новых модификаций. Отечественная промышленность не удовлетворяет потребности страны по количеству и особенно по ассортименту силикагелей. Технологическое отставание можно объяснить недостаточной изученностью закономерностей формирования диоксида кремния. Современные научные и технологические разработки преимущественно посвящены силикагелям, получаемым из водных или органических сред по золь-гель технологии. В значительно меньшей степени исследованы особенности синтеза через коагель с использованием солевых коагуляторов. В то же время анализ литературы и наши исследования показывают возможности получения этим сравнительно простым и недорогим методом материалов с новыми свойствами. В данной работе рассмотрены специфические особенности текстуры силикагелей, получаемых через коагель, предложен механизм формирования и способы регулирования их свойств, позволяющие получать широкий ассортимент силикагелей для различных областей применения.

Экспериментальные исследования базировались на двух методах осаждения: периодическом - добавлением растворимого силиката к аммонийным солям с концентрацией 1.3-1.4 N, значительно превышающей критическую концентрацию коагуляции 0.3 N, и непрерывном - одновременным сливанием силиката и кислоты в раствор коагулятора или суспензию SiO_2 , заранее полученную в идентичных условиях [3]. Рассмотрено влияние на свойства силикагелей природы исходных соединений (K_2SiO_3 , Na_2SiO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HCO_3), температуры (20-70°C), pH (5-9) и скорости осаждения (20-300 гSiO₂/л_{суп}·час), а также трансформация

структур силикагеля при термической и механической обработках. В указанных условиях получены силикагели с удельной поверхностью от 20 до 550 м²/г, разнороднопористой структурой с объемом пор от 0.4 до 4,5 см³/г, размером пор от 0.3-1.0 до 10³ нм и более или менее выраженными молекулярно-ситовыми свойствами. Совокупность данных электронной микроскопии, ртутной порометрии и адсорбционно-структурного анализа позволяют описать эти силикагели трехуровневой структурной моделью. Монолитные первичные глобулы с мало меняющимся размером 6-10 нм объединены во вторичные агрегаты 10²-10³ нм, пористое пространство внутри которых в большей или меньшей степени заполнено очень мелкими, 0.3-1.0 нм, фрагментами низкомолекулярных поликремневых кислот (НМК).

Предложен механизм, объясняющий особенности формирования коагелей в сравнении с силикагелями, получаемыми через золь. В общем случае процесс получения силикагелей включает одни и те же основные стадии: 1) гидролиз силиката с образованием мономерной и низкомолекулярных поликремневых кислот; 2) поликонденсацию НМК с образованием золя; 3) коагуляцию золя в гель; 4) формирование ксерогеля при высушивании. Золь-гель технология обеспечивает последовательное протекание стадий 1-3. В этом случае наличие НМК на стадии 1 приводит к пересыщению, необходимому для возникновения зародышей золя на стадии 2 и их росту до размеров, определяемых условиями осаждения и старения золя. Коагуляция такого золя приводит к формированию во всем реакционном объеме квазигомогенной пространственной сетки, предопределяющей однороднопористую структуру конечного ксерогеля. Отличительная особенность синтеза через коагель - в одновременном протекании стадий 1-3. Наличие высококонцентрированных коагуляторов уже в первые мгновения взаимодействия реагентов приводит к образованию агрегатов коагеля, присутствие которых определяет специфику дальнейшего протекания стадий 1-2. Термодинамические оценки показывают, что в этом случае появление новых глобул золя возможно лишь в зонах локальных пересыщений НМК. В равновесных условиях более выгодно осаждение НМК вблизи точек контакта первичных глобул внутри агрегатов, т.е. зонах с отрицательной кривизной. Стерические ограничения обуславливают рыхлую упаковку НМК с проявлением молекулярно-ситовых свойств.

В рамках рассмотренной схемы создаются возможности формирования двух характерных типов структур. 1 тип представляет собой высокодисперсные, высокопористые силикагели с очень рыхлой упаковкой частиц и незначительными молекулярно-ситовыми эффектами, аналогичные "открытым" аэросилоподобным структурам, получаемым пирогенным методом. Силикагели 1 типа формируются при значительных пересыщениях по SiO_2 и большой скорости коагуляции достигаемых при высоких скоростях и температурах осаждения в присутствии концентрированных аммонийных солей. Силикагели 2 типа образуются при низких скоростях осаждения и повышенных рН, когда возрастает растворимость кремнезема и подвижность НМК, что интенсифицирует их конденсацию внутри агрегатов. Это приводит к повышению плотности, снижению удельной поверхности и общей пористости силикагелей при характерном перераспределении пор по размерам: уменьшению доли мезопор при одновременном увеличении долей макро- и микропор, дающих молекулярно-ситовые эффекты. Вариация условий синтеза позволяет получать и промежуточные структуры. Преобладание свойств, характерных для 1 или 2 типа, определяет особенности поведения силикагелей при термической и механической обработке и области их применения. Силикагели 1 типа отличаются высокой термостабильностью как при газофазном прокаливании, так и при спекании под действием жидкой фазы - в гидротермальных условиях или при наличии расплавленных фаз, например, в сернокислотных катализаторах. Это обусловлено незначительным содержанием наиболее подвижных элементов структуры (НМК), а также влиянием размера частиц и характера их упаковки на силы капиллярного сжатия, возникающие при жидкофазном спекании /4/.

При механической обработке в смешивающих и формующих устройствах силикагели 1 типа существенно меняют исходную пористую структуру. При увеличении интенсивности механического воздействия наблюдается постепенное уменьшение объема крупных пор вплоть до образования однороднопористых структур с радиусом пор 10-20 нм. Это свидетельствует о деструкции вторичных агрегатов практически до первичных частиц с более плотной упаковкой. Силикагели 2 типа даже после интенсивной механической обработки претерпевают меньшие изменения, что обусловлено высокой прочностью их агрегатов, усиленных значительным количеством НМК

вблизи точек контактов. Такие силикагели менее предпочтительны при синтезе гранулированных носителей и в качестве компонентов катализаторов. Например, при синтезе смешанных сернокислотных катализаторов типа ИК-1-6 использование коагеля 2 типа ухудшает реологические и формовочные свойства паст, пористую структуру и прочность готовых катализаторов и приводит к неравномерному распределению активного компонента, подтвержденному методом локального рентгеноспектрального анализа /5/. Для приготовления этих катализаторов пригодны переходные структуры в достаточно широком интервале параметров и силикагели 1 типа, которые к тому же повышают их термостабильность. Хорошие механопластические свойства силикагелей 1 типа позволяют получать широкий набор разнородно- и однороднопористых силикагелевых носителей методом экструзионной формовки. Кроме того они используются в качестве одного из компонентов связующего при синтезе бипористых носителей методом склеивания порошков однороднопористых материалов.

Специальными методами сушки и размола можно получать поршкообразные силикагели с вариацией в широких пределах гранулометрического состава, масло- и влагоемкости, величины поверхности и тиксотропных свойств, которые могут использоваться не только в каталитических системах, но и в качестве наполнителей ряда композиционных материалов: эластомеров, резины, медико-фармацевтических препаратов. Разработаны модификации наполнителей, не уступающие зарубежным аналогам, и применены при разработке новых отечественных рецептур высококачественных косметических препаратов и зубных паст.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Айлер//Химия кремнезема. -Т. 2. - М.: Мир. -1982.
2. И.Е. Неймарк// Синтетические минеральные адсорбенты и катализаторы. - Киев: Наукова думка. -1982.
3. Л.Г. Симонова, В.Б. Фенелонов, В.А. Дзисько, Г.Н. Крюкова, В.П. Шмачкова//Кинетика и катализ. - 1982. - Т. 23. - С. 444.
4. Л.Г. Симонова, В.Б. Фенелонов, С.П. Носкова// Капиллярные и адгезионные свойства расплавов. - Киев: Наукова думка. - 1987.
5. Л.Г. Симонова, В.А. Дзисько, К. Рихтер, Г. Сефлут// Кинетика и катализ. -1983. - Т. 24. - С. 45.

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ МАРКИ ГИПХ

Юрченко Э.Н., Зубрицкая Н.Г., Козлова О.В., Корженевская Т.Н.

РНИЦ "Прикладная химия", Санкт-Петербург, Россия

Проблема получения катализаторов не содержащих элементов драгметаллов для осуществления гидрирования $>C=O$, $-NO_2$ и других функциональных групп органических соединений впервые получила технологическое решение благодаря использованию метода Адкинса /1/ для синтеза аммонийных хроматов металлов (АХМ):



где М - Cu, Ni, Zn, Co.

Далее для получения катализатора осуществлялась прокатка АХМ и восстановление водородом ионов М до металлического состояния.

В нашей стране по такой технологии получали катализатор марки ГИПХ-105, содержащий смесь фаз Cu, $Cu_2Cr_2O_4$, CuO, Cr_2O_3 . Необходимость отмывки АХМ от нитрата аммония приводила к появлению стоков (~30 т на 1 тонну сухого катализатора), загрязненных этим продуктом.

В дальнейшем технология катализатора ГИПХ-105 была кардинально изменена с целью избежать использования растворов и связанных с этим химических и экологических осложнений. Изменения касались в основном стадии получения АХМ. По технологии /2/ химизм получения АХМ (М = Cu) отражается уравнениями 2,3:



Оба процесса осуществляются в пастообразной смеси при непрерывном перемешивании в лопастных смесителях. Исследования методами РФА и ИКС АХ меди, полученного из растворов (ур.1) и при проведении реак-

ций 2,3 в пастах показали, что реакции 2,3 проходят до конца и позволяют получить чистый АХ. Получаемый по способу /2/ катализатор имеет марку ГИПХ-125 для $M=Cu$.

Дальнейшее развитие этой малоотходной технологии состояло в ее адаптации к получению смешанных $Cu-Ni$ -хромитных катализаторов. Особенности образования и разложения смешанных АХ меди и никеля рассматривались в /3,4/. В связи с различиями в строении исходных основных карбонатов меди и никеля продукты на стадии (2) также различаются. Для Ni - это не просто хроматы, а скорее полихроматы. Введение стехиометрического количества основного карбоната Ni на стадии (2) реализовано в технологии катализатора ГИПХ-123. В этом случае температура восстановления Ni составляет около $400^{\circ}C$. Изменение порядка смешения соединений Cu и Ni позволяет снизить температуру восстановления Ni до $300^{\circ}C$.

Таким способом получают катализатор ГИПХ-128.

Дальнейшее развитие технологий катализаторов этой серии связано с введением промоторов, меняющих скорости фазовых превращений на стадии термообработки и восстановления, а также физические и химические свойства конечных фаз катализаторов.

В частности, введение 10% Va или Ca приводит к стабилизации фазы $Va(Ca)CrO_4$, которая наблюдается и после прокалики при $600^{\circ}C$. В случае 10% Mg $MgCrO_4$ исчезает при $500^{\circ}C$, а 10% Zn и в системе без промотора хроматы отсутствуют уже при $400^{\circ}C$. Введение промоторов снижает среднюю E_a термопрограммированного восстановления меди с 12,5 (без промотора) до 6,3 ккал/моль (10% Ca). Анализ особенностей термопрограммированного восстановления многофазной системы ГИПХ-125 с промотором показал, что введение промотора ускоряет восстановление наиболее трудно восстанавливаемых фаз.

Изменение химических свойств катализаторов с введением промоторов носит избирательный характер и связано как с изменением активности, так и его устойчивости. Так, в реакции гидрирования ацетона промо-

ПЛ-19

торы мало влияют на активность, а в процессе гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт введение 10% Са приводит к увеличению выхода продукта на 10-15% и, главное, приводит к значительному повышению ресурсных характеристик катализатора. Разработанные в настоящее время технологии катализаторов марки ГИПХ для гидрирования кетонов, нитро-соединений и аминирования спиртов запатентованы /5/.

Литература

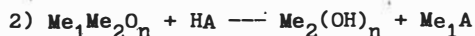
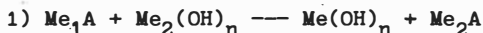
1. Adkins H., Cohn R. J. Am. Chem. Soc., 1931, v.53, p.1091-1105.
2. А.с. СССР № 1269826. Бюлл. изобр. № 42, 1986.
3. Yurchenko E.N., Korolkova O.G., Zubritskaya N.G. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, v.44, № 1, p.215-222.
4. Yurchenko E.N., Korolkova O.G., Zubritskaya N.G. et al, React. Kinet. Catal. Lett., 1991, v.44, № 1, p. 223-228.
5. Патенты России №№ 2050195, 2050196, 2050197, 2050198 от 20.12.95; МКИ В 01 37/04.

НЕТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ РЯДА
ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ламберов А. А., Ликумович А. Г.

Казанский государственный технологический университет

Промышленный синтез ряда неорганических оксидов металлов основан на термическом разложении соответствующих гидроокисей. Вследствие этого практически все физико-химические и структурные свойства получаемых оксидов металлов формируются на стадии синтеза гидроокиси, чаще всего протекающего по схеме:



где А - анион (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и др.),

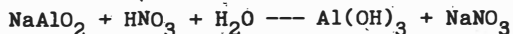
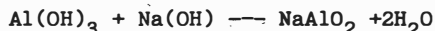
Me_2 - щелочной металл или аммоний,

Me_1 - переходной металл,

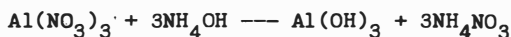
2) - возможно для амфотерного металла.

В качестве первого объекта исследования нами был выбран активный оксид алюминия, крупнотоннажное производство которого обусловлено использованием его в качестве адсорбента и носителя катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Высокие требования к качественным показателям активного оксида алюминия позволили бы показать возможности предлагаемой технологии. (2, 3)

В общем случае, для гидроксида алюминия, получаемого методом пересадения, возможны два пути синтеза: растворение тригидрата глинозема в кислоте или щелочи с последующим осаждением щелочью или кислотой, соответственно. (4, 5, 6)



"алюминатная" технология

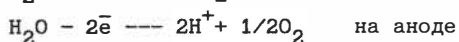
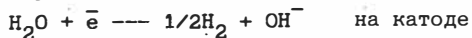


"кислотная" технология

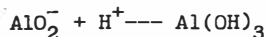
Нами предложено в качестве "осадителя" использовать продукты электродной реакции разложения воды. При электролизе воды на

ПЛ-20

электродах протекают следующие основные реакции:



В этом случае, при введении, например, раствора алюмината натрия в анодную камеру генерируемый на аноде H^+ будет вступать в реакцию:



а катион натрия электромигрирует в катодную камеру с образованием NaOH (электродиализ). При использовании катионселективных мембран для разделения катодной и анодной камер в катодной камере можно получить раствор едкого натра концентрацией более 35 %. Этот раствор после дополнительного концентрирования может быть повторно использован для получения алюмината натрия (реакция по щелочи). Практически аналогично протекает процесс и при введении "кислой" соли алюминия в катодную камеру.

В каждом случае процессы осаждения гидроксида и отделения примесных ионов (Na^+ , SO_4^{2-}) протекают одновременно и в результате образуется целевой продукт - $\text{Al}(\text{OH})_3$ и реагент - "растворитель" (NaOH , H_2SO_4).

Реализация этого способа в промышленном масштабе позволила бы: а) значительно улучшить экологические показатели технологии вследствие замкнутости технологического цикла и отсутствия стоков, б) уменьшить себестоимость продукта ввиду отказа от использования традиционного реагента - "растворителя", значительного уменьшения объема деминерализованной воды на промывку.

Реализация предложенной технологии в лабораторных условиях подтвердила наши предположения. Наиболее детально была разработана "алюминатная" версия синтеза.

Осаждение гидроксида алюминия в анодной камере мембранного электролизера позволяет получать гидроксид различной морфологии. Фазовый состав и другие качественные показатели продукта определяются скоростью дозирования алюмината и режимом электролиза, т.е. параметрами, которые легко автоматизируются, что гарантирует высокую воспроизводимость качественных

характеристик оксида от партии к партии.

Технология позволяет получать оксид алюминия с насыпной плотностью 0,24 - 0,7 г/см³, удельной поверхностью 180 - 380 м²/г и размером кристаллов 30 - 60 А в зависимости от условий осаждения.

Оптимизация технологии позволила получить оксид алюминия со следующими характеристиками (качественные показатели для "кислотной" и "алюминатной" технологий взяты из(4)):

Показатели	"Кислотная"	"Алюминатная"	Предлагаемая
1. Химический состав, :			
Al ₂ O ₃	99.0	99.0	99.0
Na ₂ O	0.1	0.03-0.12	0.01-0.08
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03-0.05	0.02
2. Насыпная плотность, кг/м ³	600-660	500-650	400-600
3. Удельная поверхность, м ² /г	200	180-200	250-350

На основании лабораторных исследований можно провести предварительную экологическую оценку технологии. В качестве базы сравнения приняты расходные коэффициенты катализаторного цеха АООТ "Рязанский нефтеперерабатывающий завод" и Новокуйбышевский завод по производству катализаторов.

Показатели	РНПЗ	Н-КЗ ПК	Предлагаемая технология
1. Сырье, т/т			
тригидрат глинозема	1.118	1.045	1.040
кислота "осадитель"	3.987	1.5264	-----
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	

сода каустическая

ПЛ-20

("растворитель")	1.593	1.0	0.02
2. Энергетические затраты			
пар, Гкал/т	17.93	52.0	8.2
электроэнергия, кВт/ч	1500	3800	10000
вода техническая, м ³ /т	361.5	1200	130
хим. очищенная вода, м ³ /т	227	510	10

* Технологические потери (10%) рецикла (единовременная загрузка 1.2 т/т).

Условно-постоянные затраты на данном этапе работ оценить сложно, но, учитывая легкость автоматизации технологии, можно предположить, что они будут значительно ниже существующих. Расчет себестоимости 1т. активного оксида алюминия показал, что в случае принятия для предлагаемой технологии условно-постоянных затрат равным затратам по существующим технологиям, снижение себестоимости 1т. активного оксида алюминия составит 20-30% в зависимости от выбранной базы сравнения.

Данный подход к синтезу оксидов опробован нами для получения оксида цинка. Получены положительные результаты. Заканчивается отработка "кислотной" версии электрохимического синтеза активного оксида алюминия.

Литература

1. Н.П.Поезд, Е.Д.Радченк, Д.Ф.Поезд "Производство активной окиси алюминия - носителя катализаторов для гидрогенизационных процессов", Центральный научно-исследовательский институт информации и техникоэкономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, обзор, 1979, с.2.
2. Д.Ф.Поезд, Е.Д.Радченко, Г.М.Панченков, И.М.Колесников "Производство активной окиси алюминия - носителя для алюмоплатиновых катализаторов реформинга", М., ЦННИТЭнефтехим, 1973.
3. К.И.Ирисова, Т.С.Костромина, Б.К.Нефедов "Носители катализаторов гидроочистки на основе активной окиси алюминия", М., ЦННИТЭнефтехим, 1983.

4. Е.Д.Радченко, Б.К.Нефедов, Р.Р.Алиев "Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки", М., "Химия", 1987, с. 124, 128.
5. А.П.Петина, М.Е.Левинтер "Алминатный и нитратный методы получения окиси алюминия", Хим.промышленность, 1975, # 10, с. 52
6. Н.П.Поезд, Е.Д.Радченко, И.Н.Колесников, Д.Ф.Поезд, И.П.Басманов "Влияние различных способов осаждения гидроокиси алюминия на свойства активной окиси алюминия", Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, # 11, с. 3.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕХАНОХИМИИ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ю.Г. Широков

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Достижения в области фундаментальных основ механохимии (МХ) и механоактивации (МА) стимулируют использование возникающих при этом явлений в технологии катализаторов и сорбентов. Применение МХ и МА химических процессов весьма полезно при разработке научных основ приготовления контактных масс, носителей, поглотителей. В частности, можно привести ряд направлений, развиваемых в ИГХТА на базе МХ и МА.

Активация оксидов и гидроксидов металлов. Показано, что механохимическая активация (МХА) γ -, α - Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO и др. в сухом виде и присутствии воды изменяет их физические и химические свойства. В зависимости от вида и мощности подведенной механической энергии изменяются параметры кристаллических решеток, размер кристаллитов, дисперсность, реакционная способность при адсорбции катионов и анионов, повышается скорость растворения в кислых и щелочных растворах. Получены данные о сорбции $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{CrO}_4(\text{II})$, $\text{MnO}_4(\text{II})$, $\text{MoO}_4(\text{II})$ оксидами и гидроксидами цинка, железа, алюминия. Величина и скорость сорбции возрастают, если систему подвергнуть МХА. Катализаторы, приготовленные с использованием МХА приобретают повышенную удельную каталитическую активность.

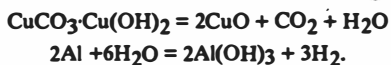
Механохимический синтез смешанных катализаторов с участием жидкой фазы. Фазовый и химический состав систем, отвечающих по составу промышленным катализаторам НТК-4, KCO , Zn-Cr , CTK и др., после МХА отличаются от фазового состава промышленных образцов. Соответственно изменяются активность и селективность (метанольных) катализаторов. Гетерогенная система состава НТК-4 после МХА соответствует гомогенно осажденной. МХА в данном случае оказывает влияние на образование хроматов металлов.

Изменение фазового состава обусловлено диспергированием, активацией, аморфизацией оксидов твердой фазы. Сопоставлено влияние размера частиц твердой фазы, пластических деформаций, дефектности на химическое взаимодействие в гетерогенной системе. Для оценки влияния МХА на процесс синтеза катализатора использован, наряду с традиционными, метод термохимии.

Механохимический синтез компонентов катализатора в "мягких" условиях. В случае, когда поверхность компонента катализатора характеризуется основными или кислыми свойствами МХ реакция между ними легко реализуется.

В данном разделе приводятся примеры прямого МХ синтеза катализатора на основе $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3(\text{Al(OH)}_3)$. Каталитическая система образуется, минуя стадию осаждения. $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ при МА разлагается. CuO в момент выделения наиболее реакционно способен, вода выступает в роли гидратирующего агента, Al_2O_3 , обладая высокой твердостью, активирует и диспергирует систему.

Формирование активной фазы с использованием сопряженных реакций. В энергонапряженных мельницах проведен синтез каталитических систем на основе реакции между солями и металлами. Исследования были проведены при МХА, используя две реакции:



На этой основе синтезированы катализаторы с регулируемой степенью восстановления оксида меди. МХ окисления металлов является самостоятельной проблемой, обеспечивающей получение чистого гидроксида и водорода. Трудности в осуществлении сопряженных реакций - в управлении скоростями и тепловыделением реакций.

Механохимический синтез нанесенных металлических катализаторов. Известны плавненные металлические катализаторы $\text{Cu-Zn-Al-Al}_2\text{O}_3$, предназначенные для реакции синтеза метанола и конверсии оксида углерода. При МХА металлических порошков Cu , Zn , Al на поверхности Al_2O_3 синтезированы сплавы типа латуни. Получаемая система выступает как катализатор в названных реакциях. Возможен синтез каталитических систем, когда металлы (катионы металлов) внедряются в межслоевое пространство соединений типа Al(OH)_3 . Синтез сплавов и явление интеркаляции подтверждены рентгено-структурным и рентгено-фазовым анализами.

Механохимическое активирование термически дезактивированных катализаторов и сорбентов. МХА дезактивированного поглотителя ГИАП-10 вызывает не только диспергирование системы ZnS-ZnO , но и увеличение окисленности ZnS . МХ дезактивированный поглотитель, подвергнутый гидратации и карбонизации в газовой фазе, по динамической сероёмкости становится эквивалентен свежеприготовленному. Для МХА и МХ синтеза использованы планетарная, виброкольцевая и шаровая мельницы. Оценка степени МА сделана на основании рентгено-фазового, рентгено-структурного, химического, термографического анализов и калориметрии.

Механохимически активированные катализаторы НТК-4, КСО могут быть использованы как катализаторы реакций глубокого окисления.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОХИМИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.В. Артамонов, Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков

Ивановская государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

Медь-цинковые оксидные композиции широко применяются в промышленности в качестве катализаторов как индивидуально, так и в составе сложных систем. Считают, что активным компонентом данных каталитических композиций является твердый раствор на основе анионно-модифицированного оксида цинка, в матрице которого распределены кластеры из ионов меди [1]. Количественная оценка содержания фазы твердого раствора в медьсодержащих катализаторах в литературе отсутствует из-за того, что эти соединения, как правило, рентгеноаморфны. Формирование твердых растворов на основе оксидов с различным типом кристаллической решетки связано с перестройкой ближней координационной сферы катионов [2]. Термодинамическая оценка перестройки кислородных полиэдров меди и цинка показывает, что формируются метастабильные твердые растворы ($\Delta G > 0$), в которых наиболее вероятно изменение структуры ближайшего окружения ионов меди из плоскочетырехугольного в октаэдрическое. Таким образом, катализатор обладает избыточной энергией, запасенной в структуре активного компонента.

В работе определены энтальпии образования твердых растворов в Cu-Zn, Cu-Zn-Al и Cu-Zn-Al-Sa оксидных каталитических композициях. Значения тепловых эффектов формирования активного компонента получали методом сравнения энтальпий растворения в серной кислоте каталитической композиции и механической смеси составляющих ее веществ. Данные термохимического анализа сопоставлены с каталитическими и структурными свойствами изученных контактов. Проведена оценка энергетических затрат на формирование фазы твердого раствора. Полученные данные позволяют представить распределение энергетического вклада в энтальпию образования фазы твердого раствора в диапазоне соотношений $Cu / Zn = 0.1 - 9$ следующим образом: перестройка ближней координационной сферы ионов меди в общей энергии образования твердого раствора составляет 10 - 15 %; изменение параметров тонкой кристаллической структуры 0.5 - 2%; энергия катион-катионного взаимодействия

СД-1

80 - 90 %. Установлено, что максимальное значение энтальпии образования твердого раствора на основе оксидов меди и цинка наблюдается при соотношении $\text{Cu} / \text{Zn} = 0.5$ и составляет 35-37 кДж/моль. Присутствие в катализаторе соединений алюминия и кальция способствует стабилизации активного компонента, что изменяет характер зависимости энтальпии образования активного компонента и ее максимальную величину.

Удельная каталитическая активность оксидных медьсодержащих композиций оценивалась по скорости тестовой реакции конверсии оксида углерода. Сопоставление каталитических свойств и энтальпии образования твердого раствора медьсодержащих оксидных катализаторов показало, что их зависимости от соотношения Cu / Zn имеют высокую степень корреляции.

В процессе эксплуатации катализатора происходит рекристаллизация твердого раствора в термодинамически более устойчивые соединения. Разрушение активного компонента сопровождается образованием фаз индивидуальных оксидов и соединений шпинелевидной структуры. Изучены закономерности изменения каталитической активности и энтальпии образования твердого раствора в процессе дезактивации катализатора. Установлено, что снижение активности изученных каталитических композиций сопровождается уменьшением общего теплового эффекта растворения оксидной медьсодержащей системы до значений энтальпии механической смеси ее компонентов.

Таким образом, предлагается использовать метод термохимического исследования оксидных катализаторов наряду с исследованием их структурных и каталитических свойств как способ оценки глубины взаимодействия и стабильности активного компонента.

Литература

1. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Зайковский В.И. Характер взаимодействия водорода с оксидными медьсодержащими катализаторами. II. Взаимодействие восстановленных водородом хромита меди и оксида меди-цинка с ацетоном и оксидом углерода. // Кинетика и катализ, 1994, Т. 35, № 3, С. 406-411.
2. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов - М.: МГУ, 1991. 168 с.

**МЕТОД СОЛЕВОГО РАСПЛАВА - НОВЫЙ ПОДХОД К ПРИГОТОВЛЕНИЮ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ.**

А.В.Барабанова, П.В.Афанасьев*, А.О.Туракулова, В.В.Лунии

Московский Государственный Университет, г.Москва, Россия

**** Институт катализа им.А.Эйнштейна, г.Лион, Франция***

В последние годы сильно возрос интерес к приготовлению катализаторов нетрадиционными методами. Использование солевых расплавов, как опецифической неводной реакционной среды, позволяет получать катализаторы с прогнозируемыми свойствами, проводя синтез в относительно мягких условиях. Известно, что катализаторы на основе двойных фосфатов циркония проявляют значительную активность в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типа. Протонные формы фосфатов циркония активны в реакциях изомеризации, гидрогенизации и окисления, дегидрирования и полимеризации спиртов, а замещенные формы - в реакции Михаэля, окисления и окислительного дегидрирования [1].

В работе исследован процесс получения двойных фосфатов циркония со слоистой и микропористой структурой в расплаве KNO_3 . В качестве исходных реагентов были использованы $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в мольном соотношении $\text{Zr} : \text{P} : \text{KNO}_3 = 1:4:10$. Установлено, что образование двух различных продуктов реакции хорошо разделено по температурным интервалам. В температурном интервале до 400°C образуется фаза состава $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, с трехмерной структурой типа-NASICON, а повышение температуры проведения реакции до $500\text{-}550^\circ\text{C}$; приводит к образованию фазы $\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$, со слоистой структурой типа- α -ZrP. В промежуточном температурном интервале $450\text{-}500^\circ\text{C}$ образуется смесь двух фаз. Динамика протекания реакции изучена методом ДТА-ДТГ. Фазовый состав образцов контролировался методом РФА. Химический анализ образцов показал, что содержание элементов в полученных соединениях близко к теоретическому. Методом масс-спектрометрии установлено, что в ходе реакции в качестве побочных газообразных продуктов образуются NO , HCl и NO_2 .

Проведено исследование зависимости продуктов реакции от природы используемых реагентов ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - в качестве источника циркония, $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4 , K_3PO_4 - в качестве источника фосфора) и мольного состава реакционной смеси.

С использованием комплекса физико-химических методов (РФА, ИК-, ФЭС, 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, адсорбционных методов) проведено систематическое исследование пространственной структуры и физико-химических свойств полученных соединений. Анализ ИК-спектров показал, что структура полученных соединений включает дискретные группы PO_4 , что хорошо согласуется с литературными данными. Методами ^{31}P ЯМР и 1H ЯМР (с развязкой на протонах)-спектроскопии установлено, что для каждого из соединений характерен только один пик (-24,238 ppm и 5,126 ppm для $KZr_2(PO_4)_3$, и -11,433 ppm и 3,228 ppm для $K_2Zr(PO_4)_2$). Это позволяет сделать выводы о том, что все атомы фосфора имеют одинаковое локальное окружение в структуре каждого из соединений, но структура соединений различна, и включает различные по своей природе обширные полости.

Представленные результаты в совокупности с имеющимися в литературе сведениями доказывают, что структуры соединений, полученных методом солевого расплава, обладают высокой эластичностью при хорошей прочности. Это позволит проводить модификацию получаемых катализаторов ионами переходных металлов (Co, Cu) в процессе синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. A.Clearfield, D.S.Thakur. Zirconium and Titanium Phosphates as Catalysts: A Review. Appl.Catal. 26. 1986. 1-26.

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Бармин И.П., Жарков Б.Б., Емельянов Ю.И., Красий Б.В., Рабинович Г.Л.,
Сайко Л.А., Сорокин И.И.

НПО "Леннефтехим" (АОЗТ "Фирма "ОЛКАТ"), Санкт-Петербург, Россия

Разработана новая модификация носителя катализаторов риформинга (А-94) на основе экструдированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующаяся следующими основными особенностями (по сравнению с традиционным носителем А-64):

- повышенная насыпная плотность - до $0,85 \text{ см}^3/\text{г}$;
- пониженный преобладающий радиус пор - $40\text{-}60 \text{ \AA}$ вместо $80\text{-}100 \text{ \AA}$;
- несколько уменьшенный размер о.к.р. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $25\text{-}40 \text{ \AA}$ против обычных $40\text{-}60$.

Приготовление носителя А-94 базируется на использовании смеси осадков псевдобемита и бемита с преобладанием доли псевдобемита (т.н. "холодного" осаждения), на примении супертонких порошков гидроксида, получаемых либо непосредственно из "лепёшки" (методом распылительной сушки или на сушилке Spin-Flash), либо путём размола. Далее производится пептизация порошка раствором электролита, в отличие от общепринятой в заводской практике - двумя компонентами и при резко увеличенном (в 2,5-3 раза) расходе пептизатора. Затем производится сушка и прокаливание.

Носитель А-94 будет выпускаться в виде экструдатов пониженного диаметра - до 1,4 мм и даже, при необходимости, - до 1,2 мм.

Новый носитель обладает несколько более высокой кислотностью, чем носитель А-64 (хемосорбция NH_3 при 515°C составляет, соответственно, $0,15\text{-}0,25$ и $0,05\text{-}0,1$ м-экв/г) и значительно более высокой термо- и паростойкостью. Объём пор на 80% представлен порами с радиусами в интервале $35\text{-}60 \text{ \AA}$. Судя по результатам адсорбционных измерений, носитель А-94 отличается от А-64 химией поверхности, что влечёт за собой иной характер

СД-3

распределения Pt по порам и иное её состояние (выше доля электронодефицитной платины).

Носитель предназначен для всех типов катализаторов риформинга, но в наибольшей степени пригоден для полиметаллических катализаторов, эксплуатируемых в жёстких условиях с получением бензина с И.О.Ч. ≥ 96 . Пилотные испытания показывают, что катализаторы Pt-Re на носителе А-94 отличаются повышенной активностью, большей стабильностью и несколько более высокой селективностью, чем катализаторы идентичного состава, но на носителе А-64.

Носитель А-94 с использованием всех новых элементов технологии можно изготавливать на заводе КиОС в г. Ангарске, а с употреблением части новых технологических приёмов - в АООТ "Рязанский НПЗ", где в 1995 году была выпущена первая промышленная партия катализатора КР-108У на носителе А-94, эксплуатируемая в настоящее время на Ярославском НПЗ.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАРГАНЕЦ-ПАЛЛАДИЕВОГО
КАТАЛИЗАТОРА НА ИСХОДНОМ ШН-2 И МОДИФИЦИРОВАННОМ ШН-2М
НОСИТЕЛЯХ

Бахтадзе В.Л., Харабадзе Н.Д., Мороз Э.М.

Институт неорганической химии и электрохимии
им.Р.И.Агладзе, Республика Грузия, г.Тбилиси

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

В данной работе приведены результаты термогравиметрического и рентгенофазового анализов оксидномарганцевого катализатора на исходном и модифицированном носителях. Исследованы состояние активных компонентов на носителях ШН-2 и ШН-2М на отдельных технологических стадиях формирования катализатора МПК-1.

В результате сопоставления данных термогравиметрического и химического анализов сделаны следующие заключения:

- оксиды марганца, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем его пропитки раствором нитрата марганца с последующей сушкой и термообработкой при $400\text{--}450^\circ$, представляют собой, в основном, $\beta\text{-MnO}_2$ с незначительными примесями $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

- оксиды марганца, нанесенные на носитель ШН-2М ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO) представляют собой менее окисленную форму. В катализаторе присутствуют обе фазы: $\beta\text{-MnO}_2$ и $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

По способу приготовления в состав катализатора МПК входит носитель, марганецсодержащий активный компонент и палладий /I/. Рентгенофазовый анализ этих катализаторов показывает присутствие фазы $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с размером частиц 300А, следы фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, либо фазы Mn_2O_4 . Последние две фазы имеют очень близкие межплоскостные расстояния и различаются лишь наличием слабой линии с $d/n = 2,89\text{Å}$ (ASTM № I6-I54 и № 6-0540), проявить которую в наших объектах из-за малого содержания активного компонента и изучаемой фазы не удается.

Другим интересным моментом дифракционной картины образца МПК является отсутствие алюмината кальция, который, по-видимому, находится в рентгеноаморфном состоянии. Параметр ячейки носителя такой же, как для чистых носителей ШН-2 и ШН-2М, $a = 7,880\text{Å}$, т.е. Mn^{4+} в составе носителя нет.

СД-4

На основании полученных данных сделаны следующие выводы:

- формирование активного компонента, содержащего оксидную фазу марганца идет по разному при одинаковой температуре.

для обих носителей: для носителя ШН-2 характерно образование $\beta\text{-MnO}_2$, для носителя ШН-2М, кроме фазы $\beta\text{-MnO}_2$, образуется фаза $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Для обих носителей характерно образование твердого раствора - вхождение Mn^{4+} в их элементарные ячейки;

- способ введения Mn и Pd оказывает существенное влияние на состав катализатора: резко уменьшается количество кристаллического алюмината кальция в носителе, в основном, по-видимому, он находится в рентгеноаморфном состоянии, состав активного компонента также частично изменяется: появляются следы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, либо Mn_3O_4 .

Основные результаты проведенной работы по установлению оптимального химического и фазового составов оксидно-марганцевого катализаторов использованы при разработке способа получения марганец-палладиевого катализатора МПК-І ТУ-6-02-7-І08-78 и при отработке опытно-промышленной технологии его получения на Редкинском опытном заводе (Тверская область, Российская Федерация /2/.

Марганец-палладиевый катализатор МПК-І рекомендован для использования в комбинированной системе очистки отработавших газов тепловоза ТГМ6А с дизельным двигателем /3/.

Опытные партии катализатора МПК-І внедрены на мотозовах с бензиновым двигателем, работающих в тоннелях Тбилисского метрополитена для очистки отработавших газов от CO , взамен более дорогостоящих палладиевых и платиновых катализаторов.

Литература

1. А.с. 970760 (СССР). От 01.07.81.
2. Промышленные катализаторы газоочистки. Рекламный сборник. Вып.І, -Новосибирск, 1981, с.22.
3. Бахтадзе В.Ш., Булаев В.Г. и др. В кн.: Каталитическая очистка газов, ІУ Всес.кнф., ч.П, Алма-Ата, 1985, с.ІІ0-ІІ2.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА РАЗЛИЧНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ МОНО- И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Р.А.Булгакова, И.А.Гагина, А.М.Горбунов, Е.Н.Лужкова, Н.П.Соколова

Институт физической химии РАН, г.Москва

Формирование поверхности нанесенных катализаторов, ее структура и свойства зависят от ряда факторов, в том числе условий пропитывания, степени восстановления активного компонента, природы носителя и предшественника и т.п.

В данной работе проведено комплексное исследование влияния различных факторов (природа предшественника и носителя, способ восстановления, термическое и интенсивное механическое воздействие) на состояние поверхности моно- и полиметаллических катализаторов, начиная с первых стадий ее формирования. Начальные стадии формирования катализаторов исследовались методами спектроскопии пропускания и диффузного отражения (ЭСДО) в УФ и видимой областях спектра, а также термографически. Размер частиц определялся рентгенографически. Состояние поверхности катализаторов после восстановления контролировалось методом Фурье-ИК-спектроскопии хемосорбированных тест-молекул.

Проведенное исследование показало, что природа предшественника может оказать существенное влияние на формирование катализаторов уже на стадии высушивания (50 °С). По данным ЭСДО изменяется степень гидратации ионов металлов и происходит обмен лигандами с вхождением поверхностных групп носителя в координационную сферу металлов, при этом симметрия комплексов может сохраняться или искажаться.

При синтезе би- и полиметаллических катализаторов уже на стадии высушивания одновременно с обогащением поверхности платиной и родием начинается взаимодействие между компонентами в PtNi и PtCo-системах. Напротив, для RhIr- и CoRhIr-катализаторов взаимодействие между металлическими компонентами на стадии высушивания отсутствует.

Установлено, что влияние газа-восстановителя для палладиевых катализаторов сказывается, в основном, не на степени восстановления, а на среднем размере частиц, который составлял 18 Å при восстановлении водородом, 28 Å -аммиаком и 56 Å -монооксидом углерода.

СД-5

Для получения металлических катализаторов, однородных по размеру частиц, использовались носители, имеющие равномерное распределение центров, химически взаимодействующих с предшественниками, например, ионнообменная смола АН-251, модифицированный кабоцил. Действительно, катализаторы, приготовленные на этих носителях, имели довольно однородное распределение частиц со средним размером 18 \AA для Pd/АН-251 и 34 \AA для палладия, нанесённого на модифицированный кабоцил. Для сравнения - средний размер частиц в образцах Pd/SiO₂ составлял 100 \AA .

Контроль состояния поверхности изученных систем по Фурье-ИК-спектрам хемосорбированной молекулы СО позволил установить, что природа предшественника и носителя оказывает влияние не только на средний размер частиц и равномерность их распределения на носителе, но и на структуру и свойства активных центров. Например, для образцов, полученных из хлористого никеля, имеется один тип центров (M_2) для мостиковой формы адсорбции, а для образцов из нитрата никеля наблюдается, по крайней мере, два вида мостиковых центров (M_2) и (M_3). В первом случае хемосорбированный слой разрушается при 150°C , а во втором - при 250°C .

Сочетание трёх металлов, например, CoRhIr, RhPdAu, не приводит к усложнению состава поверхности по сравнению с биметаллическими системами. Так, для катализатора CoRhIr имеет место обогащение поверхности биметаллическими частицами Rh_x Ir_y. Представлены возможные варианты моделей поверхности для биметаллических катализаторов.

Таким образом, установлено, что многие факторы оказывают существенное влияние на процесс приготовления катализаторов уже на самых начальных стадиях. Представляло интерес изучить влияние интенсивного механического воздействия на эти процессы. На основании данных ЭСДО установлено, что предварительная механическая обработка носителя на специальном устройстве оказывает различное влияние на начальные стадии формирования катализаторов. Так, в случае Pt/Al₂O₃ образца в значительной мере усиливается его взаимодействие с предшественником. Напротив, для катализатора Ni/Al₂O₃ механохимических взаимодействий не обнаружено. Механическая обработка образца после нанесения активного компонента ведёт к заметным механохимическим взаимодействиям.

ГИБКАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ЛИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Экспериментальный образец)

А.С.Вечер, В.В.Фадеева, Л.Н.Коробко, Ю.А.Савостин

АООТ "Катализатор", г.Новосибирск

Опыт эксплуатации оборудования при производстве катализаторов показывает, что существует в ряде случаев возможность достижения высоких технико-экономических и качественных показателей за счет интенсификации технологического процесса.

В АО "Катализатор" была выполнена работа по созданию экспериментального образца гибкой автоматизированной линии (ГАЛ) по производству пропиточных катализаторов с применением водных растворов.

Разработанная линия является одним из возможных вариантов исполнения ГАЛ, в основе которой заложены газожидкостные аппараты и устройства, и реализует основные стадии технологии приготовления нанесенных пропиточных катализаторов:

- приготовление пропиточных водных растворов ;
- пропитка носителя ;
- стадия провяливания ;
- сушка ;
- прокалка.

Экспериментальный образец ГАЛ изготовлен с производительностью до 25 л/час. Наиболее испытано и освоено на сегодняшний день экспериментальное термическое оборудование (оборудование для сушки и прокалки).

В основу разработки оборудования положены следующие принципы:

- максимальное сокращение длительности выполнения стадии технологии за счет использования конструкций, интенсифицирующих теплообменные процессы, сокращение объемов и сечений аппаратов ;
- обеспечение качества обработки за счет непрерывности процесса и автоматизации управления и регулирования ;
- блочно-модульное исполнение на базе унифицированных

СД-6

элементов ;

- конструктивная и технологическая гибкость.

Аппараты ГАЛ преимущественно вертикальные непрерывного действия с рабочими объемами периодического по высоте сечения, причем площади сечения аппаратов минимальные и определяются размерами обрабатываемых гранул. Преимущества аппаратов:

- благодаря переменному сечению снижаются удельные давления в слое материала, следовательно, значительно уменьшается вероятность разрушения материала ;

- благодаря переменному сечению происходит интенсивное перемешивание материала с механическим переносом тепла. При этом, следовательно, повышается удельная теплообменная поверхность и эффективная теплопроводность ;

- благодаря перемешиванию при непрерывном гравитационном перемешивании повышается равномерность обработки материала по площади сечения аппарата .

Аппараты работают по принципу вытеснения. На данный момент проведен ряд экспериментальных работ по синтезу катализаторов ИКТ-16-20 и ИКТ-31-1. Предварительные результаты подтверждают возможность приготовления на линии катализаторов подобного типа.

Аппараты этой линии можно использовать полностью или частично в производстве других видов катализаторов. Как наиболее испытанное термическое оборудование данного образца ГАЛ можно рекомендовать к использованию для термообработки зернистых материалов в движущемся слое и применению в других областях промышленности.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПРОЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Волков М.И., Дворецкий Н.В., Огилько М.И.,
Степанов Е.Г., Котельников Г.Р.

Фирма "Керамеко", НИИ "Ярсинтез" г. Ярославль

Среди важнейших физико-химических характеристик катализаторов, определяющих срок их службы, а следовательно, экономическую эффективность, необходимо выделить механическую прочность.

Увеличения прочности смешанных катализаторов можно достигнуть несколькими способами: введением связующих добавок, повышением температуры спекания, предварительным измельчением исходных компонентов в шаровых мельницах. Однако, необходимо отметить и негативные последствия данных способов увеличения прочности. Как известно, одним из этапов формирования активных фаз смешанных катализаторов является твердофазное взаимодействие в процессе спекания. При этом связующие вещества, вступая в реакцию с основными компонентами, изменяют структуру и концентрацию активных центров, что ведет к снижению удельной активности катализатора. Высокая температура прокалики способствует интенсивному спеканию и уменьшению удельной поверхности катализаторов.

Обработка исходных компонентов катализатора в шаровой мельнице позволяет получать вещества с развитой удельной поверхностью и равномерным распределением частиц по размеру. Порошки с такими свойствами активно ведут себя в твердофазных реакциях при спекании катализатора, образуя прочные гранулы с малодефектной структурой. В то же время, дефекты структуры спекенных катализаторов, как правило, являются активными центрами адсорбции и катализа. В связи с этим целесообразно получать катализаторы с высокой концентрацией протяженных дефектов кристаллической структуры.

Из всех видов механической обработки сырья для производства катализаторов наиболее эффективным, по-видимому, является дезинтеграторная технология. Специфика механического воздействия на вещество заключается в образовании высокой концентрации дефектов кристаллической структуры, распределенных по всему объему вещества. Наличие подобных дефектов позволяет, во-пер-

СД-7

вых, интенсифицировать процессы твердофазного взаимодействия исходных компонентов, во-вторых, сохранить высокую дефектность синтезируемых катализаторов.

Применение механической активации оксида железа в дезинтеграторе позволило увеличить прочность гранул железоксидных катализаторов в 3-4 раза без снижения удельной активности в процессе дегидрирования.

Дезинтеграторная технология проста по своему аппаратурному исполнению, легко вписывается в производственные процессы и не требует больших капитальных затрат. Однако, для каждого конкретного катализатора и химического превращения требуется тщательная проработка условий механической активации исходных компонентов. Накопление практического опыта позволит провести теоретические обобщения, создать научные основы дезинтеграторной технологии в производстве катализаторов.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

П.Н.Воронин, П.Н.Цыбулев, Э.П.Игнатенко*, Л.А.Малинко**, В.Д.Пархоменко**,
Мусиенко Б.И.*

Научно-производственное предприятие "Плазма", Киев, Украина

**Акционерное общество "Промтежкомплекс", Киев, Украина*

***Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, Украина*

Введение. Важной характеристикой носителей катализаторов является их термическая стойкость. Особенно это важно при приготовлении носителей на металлической основе методом плазменного напыления, когда вторичный носитель подвергается значительным термическим нагрузкам уже на стадии приготовления. В докладе представлены результаты исследований по термостабилизации фазового состава порошков на основе оксида алюминия для приготовления слоя вторичного носителя на металлической основе методом плазменного напыления.

Эксперимент. Были приготовлены образцы порошков на основе оксида алюминия, прокаливанием исходных веществ при 550°C в течение 3-х часов:

- технического гидроксида алюминия (ТГА) (образец 1);
- механической смеси ТГА со стабилизатором - оксидами металлов РЗЭ цериевой группы (образец 2);
- предварительно высушенного геля ТГА с раствором оксидов РЗЭ цериевой группы (образец 3);
- предварительно высушенной суспензии раствора РЗЭ цериевой группы и образца-1 (образец 4).

Методом распылительной сушки при 120°C был приготовлен образец 5 из геля ТГА с раствором оксидов РЗЭ цериевой группы. Количество оксидов РЗЭ во всех образцах было одинаково.

Прокаливанием образцов 1-4 в течение 3 ч при 1200°C получены образцы 1п-4п.

Образец 5 прокален при различных температурах (выдержка при каждой температуре 1,5 ч): 1 - 190°C + 550°C; 2 - 190°C + 700°C; 3 - 550°C + 700°C; 4 - 190°C + 850°C + 900°C; 5 - 850°C + 900°C.

Методами рентгеноструктурного анализа определен фазовый состав образцов и по термодесорбции азота определена удельная поверхность порошков.

Результаты и их обсуждение. Образцы 1-4 представлены одной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фазовый состав образцов 1п-4п приведен на рис.1, удельные поверхности образцов

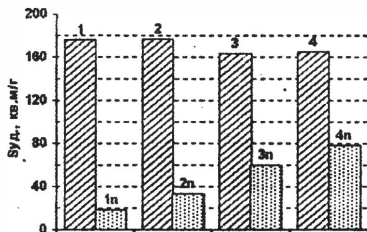
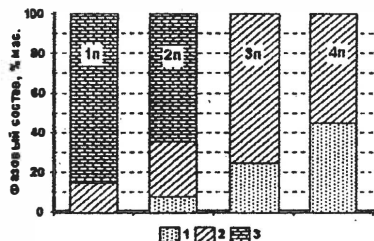


Рис.1. Фазовый состав Al_2O_3 в образцах 1n-4n (1 - $\gamma-Al_2O_3$; 2 - $\theta-Al_2O_3$; 3 - $\alpha-Al_2O_3$).

Рис.2. Удельная поверхность образцов оксида алюминия.

1-4 и 1n-4n - на рис.2. Видно, что после высокотемпературной обработки удельная поверхность стабилизированных образцов значительно выше, чем у нестабилизированных. Так, для образцов 1-4 удельная поверхность уменьшилась соответственно на 90, 81, 63 и 53 %. В целом стабилизация удельной поверхности образцов коррелирует со стабилизацией γ - и θ -фаз оксида алюминия. Наиболее эффективная стабилизация достигается при введении стабилизатора в гель гидроксида алюминия и при пропитке стабилизатором оксида алюминия.

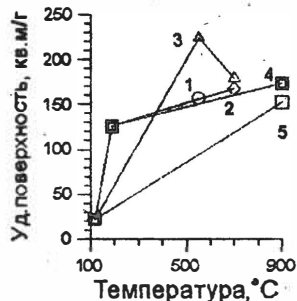


Рис.3. Удельная поверхность образца 5 при различных режимах термической обработки.

В отличие от образцов 1-4, частицы порошка образца 5 представляют собой шарики размером около 20 мкм, обладающие высокой текучестью, что оказалось технологичным при плазменном напылении. Различные режимы прокалывания такого порошка показали, что из него образуется оксид алюминия с высокой поверхностью и высокой термостабильностью (рис.3), а в зависимости от режима прокалывания можно получить

оксид алюминия с различной удельной поверхностью.

Таким образом, наиболее эффективная термостабильность оксида алюминия достигается при введении стабилизаторов в гель гидроксида алюминия и при пропитке оксида алюминия. Для плазменного напыления при получении носителей на металлической фольге желательным является использование оксида алюминия, приготовленного методом распылительной сушки.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА ХРОМА

К.И.Выходцева, М.М.Содержинова, Т.Н.Яковлева, Р.С.Дулина,
Д.В.Тарасова

Государственный научный центр РФ "НИФХИ им. Л.Я.Карпова", г.Москва

Основным способом получения фосфата хрома - катализатора реакций алкилирования, полимеризации, дегидратации и др. - является осаждение из растворов солей Cr(III) и соединений фосфора, например, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 , с последующими стадиями промывки, сушки и термообработки [1,2]. В настоящем сообщении приведены результаты исследования формирования фосфата хрома методом золь-гель в системе $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}$. Реакцию проводили путем выдерживания водных растворов оксида хрома (VI), фосфорной кислоты и глицерина при заданной температуре, образующийся гель высушивали и прокаливали на воздухе.

Результаты исследования методами химического, дериватографического, рентгенофазового анализов и ЭПР показали, что при добавлении глицерина к водному раствору оксида хрома (VI) и фосфорной кислоты (атомное отношение Cr/P=1,0) ионы Cr(VI) восстанавливаются до степени окисления +3, образуя в присутствии H_3PO_4 аквахромфосфатные комплексы. Восстановление ионов Cr(VI) сопровождается повышением pH по всему объему раствора, что вызывает конденсацию аквахромфосфатных комплексов, приводящих к образованию геля. С увеличением концентрации раствора от 75 до 150 г $\text{CrPO}_4/\text{л}$, мольного отношения глицерин/CrO₃(M) от 0,33 до 1,5, и температуры от комнатной до 70 °C время застудневания уменьшается от 2 суток до 15 минут.

Независимо от температуры застудневания, концентрации раствора и значения M, высушенные на воздухе образцы рентгеноаморфны. Химический состав образцов зависит от значения M: при M=0,75 - 1,00 образцы имеют брутто состав, близкий к $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; при M<0,75 образцы содержат кроме ионов Cr(III) ионы Cr(VI), при M>1,0 - недоразложившийся глицерин.

Дегидратация образцов с M=0,75 - 1,00 протекает в 2 стадии (при 130 и 330 °C) с образованием рентгеноаморфного фосфата хрома, который начинает кристаллизоваться при 850 °C, и при 900-950 °C формируется кристаллический β-CrPO₄. Дегидратация образцов с M<0,75 также протекает в 2 стадии при этих же температурах, но с образованием

СД-9

рентгеноаморфного продукта, который наряду с ионами Cr(III) и фосфат-группами содержит ионы Cr(VI), восстановление которых до степени окисления +3 протекает при 850 °С.

Независимо от условий приготовления высушенные образцы являются грубодисперсными (удельная поверхность $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$) и плотноупакованными (объем пор $< 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$) продуктами. Дегидратация образцов с $M=0,75-1,00$ при 350 °С сопровождается резким возрастанием удельной поверхности до $220 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейший рост температуры прокаливания приводит к уменьшению удельной поверхности, которая составляет 170, 100, 16 и $2 \text{ м}^2/\text{г}$ при температурах 400, 500, 800 и 950 °С, соответственно. Для образцов с $M < 0,75$ дегидратация практически не оказывает влияния на удельную поверхность. Наличие непрореагировавшего глицерина, который разлагается при температурах 200–300 °С, приводит к некоторому снижению поверхности дегидратированного продукта.

В связи с тем, что при высоких концентрации и температуре время застудневания мало, при выпаривании водных растворов оксида хрома, фосфорной кислоты и глицерина формируются продукты, состав, дисперсность и поведение которых на стадии термообработки аналогичны таковым, синтезированным методом золь - гель.

Сопоставление с данными [1,2] показывает, что высокодисперсный фосфат хрома может быть получен не только осаждением из растворов солей Cr(III), но и из растворов оксида хрома (VI), фосфорной кислоты и глицерина методами золь-гель и выпаривания, позволяющими исключить стадию промывки.

Литература

1. Patent USA N 4543436, 1985.
2. Bautista F.M., Campelo J.M., Garsia A., Luna D., Marinas J.M., Urbano M.R.// J. Mater.Chem.1993.Vol.3.N 9.P.975-978.

АКТИВАЦИЯ НОСИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИКЕЛЬ-ВАНАДИЙ - СУРЬМЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В.С.Гаджи-Касумов , А.Т.Шахтактинская, Р.М.Тальшинский,
Э.Ю.Литвишков

Институт нефтехимических процессов АН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Одной из основных задач гетерогенного катализа является разработка новых эффективных способов и изучение закономерностей приготовления многокомпонентных оксидных катализаторов трегерного типа. В этом направлении особый интерес представляет исследование влияния предварительной обработки (в частности, минерализации) носителя на его свойства, что позволяет в известных пределах регулировать каталитическую активность синтезируемого контакта.

Объекты исследования: реакция одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил; катализатор Ni-V-Sb/ γ -Al₂O₃, ранее специально разработанный в ИНХП для этой цели и имеющий реальные перспективы промышленного внедрения. Методы: ИКС, ЭПР, РФА, ЭСМ, рН-метрия, безградиентный проточный и импульсный безградиентный реакторы для определения каталитической активности.

Результаты изучения динамики пропитки исходного γ -Al₂O₃ индивидуальными растворами хлорида никеля, сурьмы и метаванадатами аммония (в среде винной кислоты) показали, что скорость сорбции ионов никеля является максимальной. Ионы сурьмы сорбируются с меньшей скоростью, а сорбция ионов ванадия практически не происходит. Предварительная обработка поверхности носителя различными электролитами усиливает эти закономерности, причем наибольшая глубина сорбции наблюдается при использовании HCl.

Независимо от характера предварительной обработки носителя, ванадий распределяется равномерно по диаметральному срезу сферической гранулы; сурьма - неравномерно, а никель - крайне неравномерно, концентрируясь у внешней поверхности. Таким образом, большая сорбционная способность приводит к большему смещению компонента к внешней поверхности в зоне гранулы. Минерализация носителя способствует более ярко выраженному смещению ионов никеля и сурьмы к внешней поверхности гранулы без практического воздействия на профиль распределения ионов ванадия.

СД-11

Изучение влияния рН электролита на сорбцию и распределение активных компонентов показало также, что оптимальным является значение $pH=2.5$, ниже которого оксид алюминия начинает частично подвергаться разрушению с переходом в пропиточный раствор.

Предварительная обработка носителя электролитами, изменяя его сорбционные характеристики, существенно влияет на диспергирование и распределение наносимых активных компонентов в объеме гранулы в ходе диффузионной пропитки, что позволяет, в свою очередь, при заданной исходной рецептуре целенаправленно воздействовать на избирательность, активность и саморегенерирующую способность контакта.

В этой связи весьма перспективной является замена обычных электролитов на электроактивированные растворы (анолит), обеспечивающие более лучшие эколого-экономические показатели синтеза катализаторов.

Метод электрохимической активации, предложенный нами, сущность которого заключается в применении электроактивированной воды (анолит) со стандартной примесью соли, имеющей химическое сродство с катализатором, является новым направлением в синтезе нанесенных катализаторов. В данном случае (при приготовлении никель-ванадий-сурьмяного катализатора) в бидистиллят вводили стандартную микропримесь хлорида аммония, имеющего химическое сродство с сопоставляемыми модификатором (HCl) и пропиточными растворами активных компонентов ($NiCl_2$, $SbCl_3$, NH_4VO_3). При этом селективность по дивинилу при модифицировании носителя HCl или анолитом повышается по сравнению с обычным образцом на 50% отн., а выход - более чем в 2 раза.

Спрогнозированную нами общность тенденций воздействия растворов анолита и HCl на структуру и морфологию поверхности носителя и увеличение каталитической активности при рассмотрении комплекса полученных экспериментальных данных можно объяснить как эффектом замещения OH-аниона в кластере $-O-Al-OH$ анионом Cl^- (минерализационный эффект), так и адсорбционным эффектом Маатмана (эффект конкурента).

Предлагается также и универсальный метод реактивации отработанного катализатора, основанный на модифицировании $\gamma-Al_2O_3$ анолитом со стандартной микропримесью вещества, имеющего химическое сродство с ингредиентами пропиточного раствора.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПАССИВИРОВАННОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО ГИБКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Т.О. Ган, А.Н. Хазипова, Р.Х. Хисамитова

Институт нефтехимии и катализа АН РБ, г. Уфа

Учитывая то, что в пассивированном никелевом катализаторе жидкофазной гидрогенизации диоксид кремния не является носителем в общепринятом значении, т.к. в процессе синтеза катализатора он вступает во взаимодействие с осадителем и металлом, образуя силикаты натрия, к носителю предъявляются определенные требования [1]. Для выявления этих требований было изучено влияние физико-химических и структурных свойств природных и синтезированных кремнеземистых носителей на гидрирующую активность и другие эксплуатационные характеристики никелевого катализатора.

На основе полученных закономерностей разработана схема синтеза кремнеземистого носителя с заданными свойствами по содержанию основного вещества и примесей, удельной поверхности и степени ее гидроксिलирования, объему и распределению пор по размерам, фракционному составу, насыпному весу и т.д. Предложенная схема является гибкой, поскольку позволяет использовать различные источники кремнийсодержащего сырья, одинаковый тип оборудования и технологических параметров приготовления носителя.

Кремнеземистые носители, характеристика которых приведена в таблице, получены по следующим вариантам, которые являются разновидностью гибкой технологии:

Таблица

Физико-химические свойства кремнеземистых носителей различной природы

Вариант технологии	SiO ₂ %мас.	Al ₂ O ₃ %мас.	S уд. м ² /г	V пор. см ³ /г	Нас. в. г/см ³	Относит. активность катализатора, %
1	2	3	4	5	6	7
1	85,0	2,0	230	0,3	0,25	65-70
2	88,7	10,0	160	0,4	0,40	65-72
3	78,5	20,0	400	0,3	0,50	60-68
4	88,0	8,0	100	0,4	0,40	100
5	-	-	-	-	-	68-72

СД-12

1. Осаждение из раствора силиката натрия (концентр. -190 г/л SiO_2) 25%-ным раствором сульфата аммония. Полученную суспензию промывают до отсутствия ионов Na^+ и сушат при 100-110°C. Полученный по этой схеме носитель не содержит в своем составе неизбежные для природного диоксида кремния примеси.

2. Серноокислотное разложение кремнийсодержащих отходов производства фосфорных удобрений - нефелина с выделением чистого SiO_2 . Фракционный состав и удельная поверхность носителя регулируются временем разложения нефелина [2].

3. Обработка прокаленной микросферической алюмосиликатной матрицы промышленного катализатора КМЦР-Н 35%-ным раствором серной кислоты при 75°C с последующей отмывкой и сушкой. Соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в носителе в широких пределах варьируется условиями кислотной обработки матрицы.

4. Серноокислотная обработка прокаленного при 600°C природного кремнезема - диатомита с последующей отмывкой фильтрацией и сушкой. Состав и структура носителя в этом случае зависят от концентрации серной кислоты.

5. Осаждение соли никеля силикатом натрия ("жидким стеклом") с различным силикатным модулем.

Роль носителя в катализаторе в этом случае выполняет силикатная фаза никеля, которая стабильна и менее чувствительна к условиям синтеза пассивированного катализатора [3].

При приготовлении пассивированного никелевого катализатора на кремнеземистых носителях, синтезированных по этим вариантам, найдены оптимальные режимы осаждения, активации и пассивации каталитической системы, активной в гидрировании различного типа сырья. Гибкая технология кремнеземистых носителей с получением на их основе никелевого катализатора испытана в опытно-промышленном масштабе.

Литература

1. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М. Химия. 1991. с.60.
2. Ган Т.О. Автореферат диссертации... докт.техн.наук. С.-Петербург. 1992.
3. Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М. "Мир". 1973. с.653.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ, ВЫСОКОПРОЧНЫХ И ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ.

Голосман Е.З., Клинова Л.Л.*, Саломатин Г.И., Нечуговский А.И., Боевская Е.А., Мамаева И.А., Козырева Г.В.

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)

г. Новомосковск

*Государственный институт азотной промышленности (ГИАП)

г. Москва

Для решения задачи очистки выбросных газов производства капролактама от циклогексана, циклогексанона, циклогексанола и СО наиболее широкое распространение нашел процесс глубокого каталитического окисления углеводородов и СО до CO_2 . Достаточно эффективными и доступными для этой цели являются медьсодержащие каталитические системы. Проведено испытание целого ряда таких систем, приготовленных различными методами с использованием разных носителей, которое показало, что их основным и общим недостатком является разрушение в процессе эксплуатации. Методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) установлено, что главная причина разрушения состоит в глубоком восстановлении SiO до Si^0 и образовании фаз с высокой кристаллическостью во всем объеме катализатора, что приводит к нарушению точечных и фазовых контактов. В тех случаях, когда при приготовлении удавалось добиться более сильного взаимодействия металл-носитель, например, через образование твердых растворов, шпинельных и шпинелеподобных структур способность катализатора к необратимому восстановлению и рекристаллизации снижалась, что положительно сказывалось на его устойчивости к разрушению в процессе эксплуатации. Как наиболее подходящие для достижения желаемого результата определены медь-цинк-марганец-алюмокальциевые системы, приготовленные методом химического смешения основных карбонатов меди и цинка, карбоната марганца и особо чистого цемента - талюма (последний представляет смесь моно- и диалюмината кальция) в водной или водно-аммиачной среде. Использование в качестве носителя цемента позволяет достичь высокой исходной прочности, на основе его связующих свойств и

высокой степени взаимодействия ионов меди, цинка и марганца с носителем в результате протекающего в процессе смешения гетерогенного ионного обмена между ионами кальция носителя и ионами меди, цинка, марганца. Изменение таких параметров смешения, как соотношение жидкость/твердое, температура, pH среды (использование водно-аммиачной среды) сказывается на степени взаимодействия металл-носитель.

Данные РФА и ЭСДО показывают, что взаимодействие исходных компонентов на начальной стадии приготовления приводит к высокодисперсному состоянию образующихся фаз, стабилизации фазы Mn_2O_4 в широком интервале температур прокаливания (400–700°C) и стабилизации ионов меди в оксидных соединениях, что затрудняет восстановление последних и повышает устойчивость катализатора к разрушению в процессе эксплуатации.

Увеличение степени взаимодействия ионов марганца с носителем не является единственным параметром, к которому однозначно необходимо стремиться при приготовлении катализатора. Это связано с возможностью понижения активности катализатора, так как слишком сильное взаимодействие ионов меди и марганца с носителем и между собой затрудняет процессы их окисления – восстановления, являющиеся основой каталитического действия в процессах окисления углеводородов и CO. Таким образом, исходя из заданного оптимального сочетания таких свойств катализатора как активность и сохранение прочности в процессе эксплуатации мы можем реализовать эти свойства, варьируя такие параметры приготовления как соотношение жидкость/твердое, температура смешения, pH среды. Это дает возможность осознанного подхода к приготовлению активных и стабильных катализаторов для процессов окисления углеводородов и оксида углерода в разных условиях.

С использованием полученных результатов и изложенных воззрений на промышленном оборудовании катализаторного цеха НИАП отработана технология приготовления высокоэффективного, термостабильного, прочного катализатора и начата наработка крупной опытно-промышленной партии катализатора для очистки выбросных газов производства капролактама. На всех стадиях приготовления катализатора проводится определение фазового состава, дисперсности основных фаз.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ
УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННО-ИОННОГО ОБМЕНА
МЕЖДУ АЛМИНАТАМИ КАЛЬЦИЯ И ГИДРОКСОКАРБОНАТАМИ МЕТАЛЛОВ.

Голосман Е.З., Нецуговский А.И., Цуклик И.Р., Обысов А.В.,
Чуприн В.М., Крейндель А.И.

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)
г. Новомосковск

Медные катализаторы лежат в основе большого числа промышленных процессов. Крупнейшими потребителями медных катализаторов являются производства аммиака – процесс паровой конверсии монооксида углерода.

Разработанный метод химического смешения высокоглиноземистых особоцистых цементов с гидроксокарбонатами металлов с образованием соответствующих гидроксоалюминатов – предшественников активных компонентов катализаторов, не обладает многими известными недостатками метода осаждения. В основе исследованного механизма приготовления ряда цементосодержащих и др. катализаторов лежит обнаруженное явление перевода солей не только в раствор в виде аммиакатов, но и в солевой расплав.

Механизм формирования этого типа катализаторов в процессе синтеза которых используется аммиачная вода – это химическое растворение цементов в образовавшемся солевом расплаве с кристаллизацией гидроксоалюминатов металлов и карбоната кальция при длительном взаимодействии или образованием солевого плава, стабилизированного растворившимися элементами при небольшом времени взаимодействия. Создание промышленной серии медьсодержащих катализаторов серии НТК-Ю связано с разработкой принципиально новой технологии. Двойную медьцинковую углекислую соль смешивают со специальными цементами, полученную массу формуют в форме таблеток или колец, или червячков, или шариков. На стадии формования катализаторов в форме червячков и шариков вводят различные добавки, которые улучшают технологичность и повышают механическую прочность катализаторов. Далее гранулы катализатора поступают в разработанный узел гидротермального синтеза, где в процессе гетерогенно-ионного обмена образуется сложная соль с атомарным распределением Си, Zn и Al, при этом гранулы катализатора упрочняются за счет гидра-

тационного твердения высокоглиноземистого цемента.

В катализаторном цехе НИАП организовано промышленное производство катализаторов серии НТК-10 (ТУ И13-03-00209510-67-92, ТУ И13-03-00209510-68-92, ТУ И13-03-00209510-44-89, ТУ И13-03-00209510-76-95). К настоящему времени синтезировано около 1000 тонн катализаторов этой серии. Катализаторы прошли промышленные испытания и эксплуатируются в конверторах низкотемпературной конверсии оксида углерода больших агрегатов синтеза аммиака и в установках получения водорода на Горловском ПО "Стирол", Новомосковской АК "Азот", Черкасском и Северодонецком ПО "Азот", Мажейкяйском нефтеперерабатывающем заводе и др. Так один из конверторов, загруженный в 1995 г. катализаторами НТК-10-2Ф и НТК-10-2ЛФ (100 тонн) на НАК "Азот" обеспечивает остаточное содержание СО на выходе не более 0,14-0,15% при температуре на входе 217-220°. Отсутствие в технологии приготовления стадии прокаливания и наличие в товарном катализаторе вместо оксидов металлов сложной соли с атомарным распределением Си, Zп и АI и разработанный режим активации позволяют сократить в 2-3 раза время пускового периода.

Катализаторы типа НТК-10 обладают большой механической прочностью (таблетированный 300-1400 кг/см², кольцо 250-700 кг/см², червячки 1,5-3,8 кг/мм ϕ гранулы), термостабильностью (до 400°). Кроме того катализатор марки НТК-10-2ЛФ используют для лобового слоя. Он устойчив к капельной влаге и благодаря присутствию большого содержания высокодисперсного цинка применяется для защиты основного катализатора от каталитических ядов.

Важно отметить, что различные модификации катализаторов НТК-10 (НТК-10-2, НТК-10-3, НТК-10-7, НТК-10-10 и др.) используют в процессах каталитической очистки выбросных газов от бензола, толуола, ксилола, кумола, окисления СО, очистки от циклогексана, стирола, гидрирования n-масляных альдегидов, получения 2-этилгексенала и метилформиата, синтеза γ -бутиролактона, синтеза акриламида, синтеза и разложения метанола.

ПРОМОТИРОВАННЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. В. Голубова, И. Н. Базанова, О. И. Ломовский, Е. Ю. Беляев

Институт химии твердого тела СО РАН, г. Новосибирск
"Ивановская химико-технологическая академия, г. Иваново

Скелетный никелевый катализатор, т.н. никель Ренея, реакций гидрогенизации имеет высокопористую дефектную структуру с развитой поверхностью. Такая структура формируется при выщелачивании прекурсоров, которыми являются никель-алюминиевые сплавы, обычно промотированные добавками металлов (V, Mn, Ti, Mo, W). В результате промотирования повышается степень энергетической однородности адсорбированного водорода, и, как следствие, возрастает активность и селективность катализаторов.

Сплавы, содержащие металл-катализатор, алюминий и промотирующий металл, получают пирометаллургическим способом. Однако для этой цели успешно используется процесс механического сплавления (МС)-обработка смеси порошков исходных металлов в механохимических реакторах. Механохимические прекурсоры по фазовому составу и свойствам отличаются от пирометаллургических (ПМ). Они представляют собой дефектные метастабильные структуры, являющиеся твердыми растворами вычитания на основе NiAl вместо смеси стабильных фаз Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ в обычных сплавах [1].

Фазовое состояние металлов-промоторов в МС-сплавах также существенно отличается от пирометаллургических. ПМ-сплавы представляют собой тройные интерметаллиды. При механическом сплавлении с образованием метастабильной структуры-прекурсора типа NiAl появляется возможность получать твердые растворы замещения металлов-промоторов, имеющих, согласно равновесной диаграмме состояния, ограниченную растворимость именно в структуре NiAl, а не в структурах Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ стабильного сплава. В МС-сплавах удалось расширить область существования твердых растворов до 10-15 ат. %.

Катализаторы, полученные выщелачиванием механохимических прекурсоров, сохраняют структуру исходного сплава типа NiAl [2]. Только при нагреве выше 373К такая метастабильная структура переходит в обычную структуру катализатора, т.е. никель. Кроме

СД-15

того, МС-катализаторы сохраняют часть атомов металла-промотора в структуре. Оба эти фактора приводят к значительному повышению активности и селективности катализаторов.

Активность катализаторов испытывалась в модельных реакциях гидрирования двойной связи (малеиновокислый натрий) и нитрогруппы (п-нитрофенол) [3], а также в промышленных реакциях восстановления 4-4-динитростильбен-2-2 дисульфокислоты (ДНС) и 2-нитро-2-гидрокси-5-метил-фенилзобензола. Испытания проводились на установке жидкофазного гидрирования при 303-323К, давлении водорода 0,1 МПа и интенсивном перемешивании (4000 об/мин). Условия проведения эксперимента подбирались таким образом, чтобы порядок реакции по органическому веществу был нулевым, а по водороду - первым.

Установлено, что активность непромоторированных МС-катализаторов в 1,5-2 раза выше, чем у ПМ-катализаторов. Промоторирование катализаторов ванадием, титаном, молибденом и вольфрамом приводит к увеличению активности МС-катализаторов в 1,3-1,5 раза. Определены оптимальные концентрации промоторов, вводимых в прекурсоры, для различных реакций гидрирования. Максимальное увеличение скорости реакций достигается при содержании вводимых промоторов не более 5 ат.%, дальнейшее увеличение концентрации промоторов приводит к снижению скорости реакции гидрирования.

Селективность реакции восстановления ДНС, проявляемая в форме преобладания направления гидрирования нитрогруппы, максимальна при введении в качестве промоторов титана и ванадия в количестве до 2,0 ат.%, и достигает 80% при небольшой степени гидрирования двойной связи. Это на 10% выше, чем при использовании ПМ-катализаторов.

Разработан процесс механохимической регенерации отработанных никелевых катализаторов.

1-Е.Ю.Иванов, Т.Ф.Григорьева, Г.В.Голубкова /ДАН СССР, 1987, т.297, №5, с.1181-1184.

2-E.Ivanov, K.Suzuki, G.Golubkova, /J.of Alloys and Comp., 1992, v.183, p.25-34

3-Л.Г.Нищенкова, Е.Ю.Иванов, Г.В.Голубкова /Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике, 1991, Иваново, с.76-78.

Реологические свойства пластичных углеродных композиций

В.Ю. Давыдова, О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин,
В.К. Дуплякин

Филиал Института катализа СО РАН, г. Омск

Пористые углеродные материалы достаточно широко используются в каталитических процессах для приготовления нанесенных катализаторов. Несмотря на то, что внешняя форма и размер зерен катализатора определяют показатели каталитических процессов, наиболее распространенными формами катализаторов на углеродных носителях остаются порошки и мелкие гранулы. Данное обстоятельство связано с тем, что получение углеродных элементов сложной формы затруднено из-за проявления в пластичной углеродной композиции при экструзии целого ряда эффектов, приводящих к нестабильной работе формующего оборудования, появлению дефектов на поверхности экструдатов и к нарушению их целостности. В связи с этим задача проведения реологических исследований дисперсных углеродных систем и изучения влияния рецептурно-технологических параметров на процесс экструзии и свойства углеродных формованных полуфабрикатов является весьма актуальной.

Определение реологических свойств углеродных композиций проводилось на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной. В качестве углеродного сырья использовался технический углерод (сажа) марки П-514. Оптимизация реологических свойств осуществлялась за счет изменения состава дисперсионной среды, причем в качестве основного компонента жидкой фазы использовали воду. В процессе эксперимента регистрировалась деформация образца во времени под действием фиксированных нагрузок и рассчитывались составные доли общей деформации: упругая (ϵ_0'), высокоэластическая (ϵ_2') и пластическая (ϵ_1'), модули упругости (E_0), высокоэластичности (E_2) и вязкость (η) углеродных композиций. На их основе определялся структурно-механический тип паст и оценивалась формующая способность при экструзии.

СД-16

Установлено, что в системе тефлерод-вода практически отсутствуют медленные высокоэластические деформации ($\varepsilon_2' = 3-7\%$), а доля упругой деформации достаточно велика ($\varepsilon_0' = 65-70\%$). Это свидетельствует о низкой структурированности пасты и ее малой прочности, в результате чего не удалось сформовать качественные прочные экструдаты из пасты ТУ-вода. С целью оптимизации реологических свойств паст и улучшения их формуемости проводилось модифицирование паст путем введения в состав дисперсионной среды водорастворимых полимеров в диапазоне концентраций от 0,5 до 15%. Выбранные полимеры различались кинетической гибкостью цепи, которая может быть охарактеризована температурой стеклования полимеров. В качестве гибкоцепного полимера выбран полиакрилоамид (ПАА), имеющий $T_{\text{стекл}} = -190^\circ\text{C}$, полимера со средней жесткостью - полиэтиленоксид (ПЭО) ($T_{\text{стекл}} = -67^\circ\text{C}$), жесткоцепного полимера - полиакриловая кислота (ПАК) с $T_{\text{стекл}} = 106^\circ\text{C}$.

В докладе приведены результаты, иллюстрирующие изменение структурно-механических показателей углеродных паст от природы и количества полимера в их составе. Введение полимера любой природы способствует формированию пространственной структуры системы, что характеризуется увеличением доли высокоэластической деформации ($\varepsilon_2' = 20-50\%$) по сравнению с пастой ТУ-вода. Введение в состав паст растворов полимеров, проявляющих в силу молекулярных особенностей большую жесткость цепи, например ПЭО и ПАК, приводит к более высоким значениям ε_2' (для паст с ПЭО $\varepsilon_2' = 29-35\%$, для паст с ПАК $\varepsilon_2' = 42-50\%$). Композиции с более высокими значениями высокоэластических деформаций ε_2' проявляют, как правило, хорошую технологичность при экструзии углеродных профилей. Из паст, содержащих в своем составе ПЭО и ПАК, на шнековом оборудовании отпрессованы углеродные элементы различных форм (черенки, трубочки, лепестки) и размеров (с $D_{\text{нар}} = 2-8\text{мм}$ и $d_{\text{нк}} = 1-5\text{мм}$), при этом процесс экструзии был достаточно стабилен, а выходящие экструдаты имели прочность $\sigma_{\text{сж}} = 3-5\text{кг/см}^2$.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОМАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ПРИ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДОМ

Л.П. Давыдова, Т.М.Юрьева

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Медьсодержащие катализаторы нашли широкое применение в промышленном процессе дегидрирования циклогексанола. Было показано, что селективно дегидрирование циклогексанола протекает на медномагниево катализаторе в области существования твердых растворов на основе оксидов меди.

Катализатор получают в оксидной форме и перевод его в восстановленную форму осуществляют в промышленном реакторе на стадии активации. Оба эти этапа: получение и активация - определяют свойства получаемых катализаторов. При изучении процесса формирования катализатора при низких температурах при помощи методов - рентгенофазового, термического анализа и ЭПР были определены области существования твердых растворов. Было показано, что в условиях низких температур расширяются границы существования твердых растворов за счет формирования их из анионно-модифицированных оксидов, содержащих остаточные, неполностью удаленные анионы соединений - предшественников. Так, растворимость магния в твердом растворе на основе оксида меди при температурах формирования 400°C увеличивается до 25 % вес., то время как при температурах выше 800°C составляет всего 2 % вес.

Восстановление твердых растворов на основе оксида меди протекает при более высоких температурах, чем восстановление чистого оксида. Термостабильность образующихся твердых растворов, а также их активация водородом, зависит не только от катионного состава, но и от содержания и типа примесных анионов, присутствие которых изменяется в зависимости от используемой технологии приготовления катализатора. Это могут быть CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- - ионы и т.д.

СД-17

Изучение условий активации катализаторов в восстановительной среде "in situ" методом термического анализа показало, что катализаторы, имеющие в качестве соединений- предшественников гидроксокарбонаты, более термостабильны, чем гидроксонитратного происхождения, и требуют других условий восстановления.

Полученные результаты имеют не только теоретический интерес, но и важны для выбора технологии приготовления катализатора, а также его активации и эксплуатации .

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ТЕКСТУРУ
КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ**

Дворецкий Н.В., Ягутьян С.Ф., Волков М.И.,
Степанов Е.Г., Котельников Г.Р.

Фирма "Керамекс", НПП "Ярсинтез" г. Ярославль

Эксплуатационные характеристики катализатора обеспечиваются не только оптимальным соотношением фаз, составляющих каталитически активную систему, но и структурой контакта. Текстульные характеристики, по-видимому, влияют как на активность катализатора, определяя концентрацию активных центров на поверхности, так и на прочность, термостабильность, пористую структуру.

Экспериментальные данные указывают на то, что гранулы катализатора обычно неоднородны по составу. Однако, вопрос о составе и структуре поверхностных и внутренних зон промотированных железооксидных катализаторов остается открытым. В связи с этим представлялось целесообразным выяснить свойства, строение и механизм образования структурных элементов катализатора по мере удаления от внешней поверхности. Кроме того, в цели настоящего исследования входило выявление влияния морфологии и дефектности частиц основного компонента катализатора - оксида железа на процесс формирования текстуры контакта.

Стадия спекания оказывает решающее влияние на формирование структуры катализатора. При термообработке параллельно протекают процессы твердофазного взаимодействия исходных компонентов, спекания частиц, отжига неравновесных дефектов. В связи с этим влияние тонкой кристаллической структуры (ТКС) гематита на формирование текстуры катализатора имеет достаточно сложный характер. Сопоставление данных по кинетике растворения катализаторов в кислотах и результатов рентгенографических исследований позволяет заключить, что катализатор имеет "каркасное" строение. Внутренняя часть представляет собой ромбоэдрическую систему с относительно высокой концентрацией двойниковых дефектов, что свидетельствует, по-видимому, о рекристаллизации - следствии "припекания" частиц оксида железа. Исследование механизма ферритообразования в системе оксид железа - оксид калия методом инертной метки дает возможность установить, что внешняя часть пористого катализатора образована

СД-18

в результате односторонней диффузии ионов щелочного промотора в решетку оксида железа. Установлено соответствие между текстурными характеристиками катализатора и субструктурными параметрами гематита, что связано, по-видимому, с эффектом "топологической памяти". Кристаллиты оксида железа выполняют роль матрицы, на основе которой происходит формирование тонкой структуры конечного продукта - катализатора. На основании кинетических исследований процессов, протекающих при термообработке и восстановлении катализатора, а также данных по механизму ферритообразования, показана возможность прогнозирования текстурных характеристик катализатора при различных режимах синтеза.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ И ПРОКАЛИВАНИЯ AlNiMo -КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Довганюк Т.В., Михайлов В.И., Задко И.И.

Электрогорский институт нефтепереработки (АО "ЭдНИП")

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) исследованы химический состав и распределение активных компонентов по грануле в AlNiMo -катализаторе, предназначенном для процесса гидрооблагораживания нефтяных фракций, в зависимости от условий сушки и прокаливания.

Катализатор получали методом одностадийной пропитки по водопоглощению носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-64 Рязанского НПЗ) раствором, содержащим парамолибдат аммония, нитрат никеля и пероксид водорода. После пропитки гранулы сушили во вращающемся аппарате в токе воздуха при температурах 80 и 140°C, затем прокаливали при температурах от 300 до 650°C.

Содержание оксидов металлов в прокаленных образцах составило: 13,0-13,5 мас.% MoO_3 , 4,0-4,5 мас.% NiO .

Измерение спектров КР проводили в плоскости поперечного сечения гранулы, представляющего собой круг $d=3$ мм. Для получения кривой распределения активных компонентов проводили сканирование с шагом 0,1 мм по направлению диаметра.

В спектре КР непрокаленного образца (после стадии сушки) наблюдается интенсивная линия 1050 см^{-1} , обусловленная колебаниями иона NO_3^- , а также линии, связанные с колебаниями молибденсодержащих структурных групп (наиболее интенсивные линии $950, 920, 903, 570, 355, 216\text{ см}^{-1}$). В целом КР-спектр по положению линий и их относительной интенсивности близок к спектру гексамолибдоникелата аммония, а линию 570 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к колебаниям структурных фрагментов, содержащих пероксидные группы.

В процессе прокаливания катализатора при температуре выше 300°C происходит структурная перестройка соединений молибдена, и, как показали КР-спектры прокаленных образцов, соединения молибдена присутствуют в них в виде поверхностных полисоединений (950 см^{-1} , плечо $900\text{-}800\text{ см}^{-1}$), кристаллической фазы $\alpha\text{-NiMoO}_4$ ($960, 915, 710\text{ см}^{-1}$) и неупорядоченной β -фазы молибдата никеля

СД-19

(968, 905, 835 см⁻¹) и расположены в основном в приповерхностном слое гранулы ("корочка").

В центре гранул образцов, прокаленных при 490°C (6 ч), но высушенных в различных условиях, обнаружены в основном полимолибдаты структуры, а в краевой области наряду с ними наблюдаются объемные фазы кристаллического α -NiMoO₄ и неупорядоченного β -молибдата никеля. При увеличении температуры и времени сушки происходит миграция активных компонентов по направлению от центра гранулы к краю и одновременно изменяется фазовый состав катализатора. Уменьшается содержание фазы α -NiMoO₄, которая в результате усиления взаимодействия активных компонентов с носителем последовательно превращается в β -фазу, которая модифицируется атомами алюминия и становится стабильной при комнатной температуре.

При увеличении температуры прокаливания от 400 до 650°C "корочка" приобретает более ярко выраженный характер и, наряду с процессом формирования поверхностных полимолибдатов, в областях с большим содержанием активных веществ образуются объемные кристаллические соединения: MoO₃ при 400°C и α -NiMoO₄ при 490-550°C. При этом следует отметить, что при малом времени прокаливания (2 ч) и быстром подъеме температуры (10°C/мин) максимум распределения молибдена несколько смещается вглубь гранулы ("корочка" заглубляется), а среди объемных фаз преобладает неупорядоченная β -фаза молибдата никеля. Вероятно, в более динамичном режиме термообработки образование кристаллической фазы α -NiMoO₄ затруднено и создаются благоприятные условия для взаимодействия активных компонентов с носителем и между собой, в результате чего формируется стабилизированная атомами алюминия β -фаза молибдата никеля.

Таким образом, изменяя температуру и время сушки и прокалики, можно, с одной стороны, регулировать толщину "корочки" активного компонента при подборе оптимального концентрационного профиля для катализа реакций с затрудненным массопереносом, и с другой, - регулировать соотношение объемных и поверхностных фаз, усиливая тем самым гидрирующую либо гидродесульфидирующую активность катализатора.

**Кислотно-основные свойства и термостабилизация
оксида алюминия, модифицированного церием**

В. А. Дроздов, П. Г. Цырульников, Е. А. Паукштис^а, П. В. Колосов

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Боржески РАН, Омск
Институт катализа им. Г.К. Боржески РАН, Новосибирск

Церий является важнейшим компонентом в современных катализаторах окисления газов автотранспорта, отходящих газов в промышленности и сжигания топлива [1]. Церий влияет на каталитическую активность платиновых металлов в реакциях окисления и, кроме того, является термостабилизирующей добавкой как для носителя, так и для активного компонента, предотвращая их спекание [1]. Механизм спекания, очевидно, связан с кислотными центрами поверхности оксидных носителей. Так как прокаливание является одной из ключевых стадий при приготовлении носителей и катализатора, данная работа посвящена исследованию влияния добавок церия на изменение кислотных свойств модифицированного оксида алюминия, прокаливаемого при высоких температурах.

Модифицирование проводили пропиткой растворами нитрата Се (III) заданной концентрации исходных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различными текстурными характеристиками, сушкой при 130-150°C и прокаливанием при 650°C на воздухе в течение 8-10 часов. Содержание добавки варьировали в интервале 1-5 моль.% по CeO_2 . Отдельно была приготовлена серия образцов носителя по методу осаждения нитратов Се (III) раствором аммиака (РН=9) в водной суспензии гидроксида алюминия последовательной структуры. В дальнейшем, образцы подвергались термической обработке на воздухе в области температур 850-1200°C в течение 24 часов для изучения их термостабильности.

ИК-спектроскопическое исследование гидроксильного покрова и кислотно-основных свойств модифицированного оксида алюминия проводили по методике, описанной в [2]. В качестве молекул-зондов использовали окись углерода и дейтерохлороформ. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в области 2000-2400 cm^{-1} и 3000-400 cm^{-1} . Для обнаружения и изучения возможных поверхностных структур в исследуемых объектах был применен рентгенографический метод построения радиальных функций распределения (РФР) [3].

СД-20

ИК-спектроскопическое исследование гидроксильного покрова и кислотно-основных свойств оксида алюминия без и с добавкой церия показало (таблица 1), что введение модификатора приводит к значительному уменьшению доли сильных льонсовских центров ($\nu_{\text{CO}}=2190 \text{ см}^{-1}$) и повышению доли слабых льонсовских центров ($\nu_{\text{CO}}=2178 \text{ см}^{-1}$). Основность оксида алюминия при модифицировании церием практически не меняется. В ходе температурных обработок кислотность модифицированного оксида Al становится выше, чем немодифицированных образцов, что, в сопоставлении с данными РФА и с данными текстурных параметров, свидетельствует о существенном торможении спекания церийсодержащего носителя. Результаты, полученные методом РФР, показали, что в модифицированных образцах кроме объемной фазы CeO_2 присутствует дисперсная фаза CeAlO_3 , хотя и в значительно меньшем количестве (10-12% от содержания церия). Снижение кислотности при модифицировании вероятно обусловлено образованием данной фазы взаимодействия на апротонных центрах оксида. Предполагается, что уменьшение доли сильных льонсовских центров означает снижение дефектности оксида алюминия на молекулярном уровне и является одной из причин термостабильности модифицированного носителя.

Таблица 1. Изменение концентрации (мкмоль/г) льонсовских и основных центров, удельной поверхности по БЭТ от температуры прокаливания (время прокаливания 24 часа) и содержания церия

Т, °С	CeO ₂ , моль%	Абэт, м ² /г	Льонсовские центры, $\nu_{\text{CO}} \text{ см}^{-1}$			Основные центры, $\nu_{\text{CDCl}_3} \text{ см}^{-1}$	
			2190	2178	$\frac{N_{2190}}{N_{2178}}$	2220	2250
650	0	160	260	250	1,05	235	290
..	1,2	133	300	370	0,81	170	230
..	2,4	128	215	450	0,48	245	255
850	0	95	145	310	0,46	160	230
..	1,2	96	130	300	0,42	130	160
..	2,4	104	150	245	0,61	130	290
1050	0	7	—	50	—	15	50
..	1,2	35	40	280	0,14	65	65
..	2,4	34	60	240	0,25	105	110

Литература

1. B. Harrison, A.F. Diwell, C Hallett // *Plat. Met. Rev.* 1988. V.32. N.2. P.73
2. Е.А. Паулишис, Э.Н. Юрченко // *Успехи химии.* 1983. Т.52. С.428.
3. П.Е. Колосов, Э.М. Мороз // *Кинетика и катализ.* 1992. Т.33. N. 2. С. 435.

НИКЕЛЬМЕДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ НКО ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ.

Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Тесакова Г.М., Мухегян Н.А.*,
Якерсон В.И.*

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)

г. Новомосковск

*Институт органической химии им. Зелинского (ИОХ)

г. Москва

Наиболее широкое применение в процессах очистки технологических газов от кислорода, углеводородов и др., а также для процессов очистки выбрасываемых в атмосферу газов, например, оксидов азота, различных органических соединений и для очистки газов двигателей внутреннего сгорания, нашли катализаторы платиновой группы на различных носителях, обладающие высокой активностью и длительным сроком службы. В связи с дефицитом и высокой стоимостью металлов платиновой группы проведены научные исследования по разработке катализаторов не содержащих драгметаллы. Основное внимание при этом уделено разработке многокомпонентных катализаторов и, в частности, никельмедных каталитических систем.

Новомосковским институтом азотной промышленности совместно с НПО "Криогенмаш" и ИОХ РАН разработана серия никельмедно-альмокальциевых катализаторов для процессов очистки технологических газов. В основе способа приготовления лежит метод химического смешения исходных компонентов сырья. Выполнен комплекс физико-химических исследований на стадиях смешения, прокаливания, формования и активации. Оптимизацию состава проводили симплекс-решетчатым методом планирования эксперимента, а условия приготовления методом последовательного приближения. Установлен оптимальный состав катализатора, который содержит 25% NiO ; 10% CuO ; 25% Al_2O_3 ; 40% талом и имеет следующие характеристики: P_0 - 55,0 МПа; γ = 1,1; $S_{уд.}$ - 185 м²/г. Наибольшую активность, например, в процессах гидрирования кислорода и восстановления оксидов азота проявляет образец оптимального состава приготовленный при: время перемешивания 90 мин; температура смешения 75°; концентрация водного раствора аммиака 25%; ж:тв. - 1:1; температура прокаливания 385°, температура

СД-21

активации 400°.

На стадии приготовления никельмедьалюмокальциевых катализаторов продуктами взаимодействия являются смешанный гидроксоалюмоцинк никеля и меди, кальций, гидроксоалюминаты кальция, смешанный гидроксокарбонат никеля и меди. Глубина взаимодействия находится в прямой зависимости от концентрации применяемого на этой стадии водного раствора аммиака. Установлена корреляция между временем гидротермальной обработки, механической прочностью и фазовым составом.

Формирование каталитически активной структуры в процессе прокаливания в основном происходит в интервале 300–400°С. Максимальная скорость термоллиза достигается при 340–360°С. Удаление из смешанного гидроксоалюмината никеля и меди межслоевой воды приводит к образованию дисперсного смешанного алюмината никеля и меди. Предшественниками активной фазы являются твердые растворы замещения с неупорядоченной, дефектной структурой кристаллической решетки, представляющие собой соединения типа $M_xSi_{1-x}O_2-x$. Обнаружено, что образование никельмедного твердого раствора начинается при 250°С. Основной процесс восстановления протекает в интервале температур 380–510°С. Дисперсность никельмедного раствора находится на уровне 35–65 Å. Установлена двойная природа образования никельмедного твердого раствора.

Создана малоотходная гибкая технологическая линия, в состав которой входит такое оборудование, как плужный смеситель, барабанный вращающийся смеситель с паровым обогревом СВГР, электрическая барабанная вращающаяся печь ЭПВ-260, уплотнитель катализаторной шихты ФВ-030, роторная таблеточная машина, формователь.

Спроектирован, изготовлен и выполнен монтаж узла гидротермального синтеза (ГТС), дающий возможность проводить в одном аппарате гидротермальную обработку, гидротермальный синтез, сушку и прокалку катализатора.

На основе разработанной технологии катализаторным цехом НИИП осуществлено опытно-промышленное изготовление катализаторов.

Механохимический синтез феррита кальция со структурой перовскита - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Л.А.Исупова¹, Н.В.Косова², В.А.Садыков¹, Е.Г.Аввакумов², Л.П.Соловьева¹,
Е.Б.Бургина¹, Е.Т.Девяткина², А.Ю.Рогачев², Ю.Т.Павлохин.²

¹Институт катализа СО РАН, г.Новосибирск, ² Институт химии твердого тела СО РАН, г.Новосибирск .

Сложные оксиды со структурой перовскита являются перспективными системами для замены катализаторов, содержащих благородные металлы (Pt, Pd), в ряде высокотемпературных процессов окисления. Традиционные методы синтеза перовскитов - метод соосаждения и керамический обладают рядом недостатков: значительное количество водных стоков в первом случае, высокие температуры ($> 1000^\circ\text{C}$) и времена прокаливания и, как следствие, низкая удельная поверхность продукта реакции - во втором. Однако, развитие методов и техники механохимической активации (МА) позволяло ожидать, что применение метода предварительной МА оксидов приведет к значительному снижению температуры и времени термической обработки исходных реагентов при получении перовскитов по сравнению с керамической технологией, что решит проблему получения высокодисперсных оксидов по безотходной технологии. Среди основных причин положительного действия МА на синтез обычно выделяются диспергирование и дефектообразование в исходных реагентах, перевод реакции твердофазного синтеза в кинетический режим, что и обеспечивает ускорение химического взаимодействия между реагентами. В последние годы развивается подход к синтезу сложных оксидных систем, основанный на кислотно-основном взаимодействии при совместной активации гидроксидов (мягкий механохимический синтез). В качестве таких компонентов разной степени основности можно рассматривать катионы Fe и Ca. Поэтому было интересно оценить возможность такого подхода к синтезу феррита кальция со структурой перовскита, сведения о условиях и закономерностях механохимического синтеза (МС) которого в литературе отсутствовали.

В качестве исходных соединений для синтеза $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ использовали CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ квалификации "ч". МА смесей реагентов проводили в планетарной мельнице АГО-2 ($\sim 10 \text{ Вт/г}$) в стальных барабанах. Время активации варьировалось от 2,5 до 30 минут. После активации образцы прокаливали при $400\text{-}1000^\circ\text{C}$. Образцы исследовали методами рентгеновского и термического анализа, ИК-спектроскопией, ЯГРС. Удельную поверхность определяли по методу БЭТ, каталитическую активность - в модельной реакции окисления СО при температуре 400°C в реакторе проточно-циркуляционного типа с хроматографическим методом анализа для фракции катализаторов 1-2 мм.

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что кристаллический феррит кальция может образовываться уже непосредственно в ходе МА смеси CaO с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без последующей термообработки, в то время как при активации индивидуальных оксидов существенных структурных изменений не происходит, т.е. осуществляется реакция МС. Так, по данным РФА, заметное количество фазы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ фиксируется уже после 2-3 мин. активации. Однако, с увеличением времени активации количество кристаллической фазы феррита проходит через максимум, что, по данным РФА и

ЯГР, обусловлено аморфизацией уже образовавшегося феррита. После прокаливания активированных в течение 3-30 мин порошков при $T \geq 600$ °С на рентгенограммах фиксируется только фаза кристаллического феррита $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

При совместной активации гидроксидов, в отличие от оксидов, образуется рентгеноаморфный продукт. Активация индивидуальных гидроксидов приводит к разложению FeOОН до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и понижению температуры разложения гидроксида кальция. На основании данных ТА и ЯГР было выдвинуто предположение о том, что образующийся продукт является совместным аморфным оксигидроксидом, вследствие чего, по-видимому, происходит существенное снижение температуры синтеза $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ по сравнению с керамической технологией (1200 °С). Так, после прокаливания активированного порошка при 600 °С по данным ЯГРС и РФА наблюдается только фаза кристаллического $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

При МА смесей CaCO_3 с оксидами и гидроксидом железа образования продукта также не происходит, наблюдается лишь аналогичное активированным индивидуальным соединениям понижение температур разложения CaCO_3 и FeOОН . На рентгенограммах фиксируются фазы карбоната кальция и оксида железа. Тем не менее, после прокаливания активированных порошков при $T \geq 600$ °С, по данным РФА, образуется фаза хорошо окристаллизованного феррита кальция.

Таким образом, независимо от исходных соединений, сочетание активации и прокаливания при $T \geq 600$ °С позволяет получать хорошо окристаллизованный $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Удельная поверхность получаемых кристаллических ферритов после термообработки при 600 °С составляет 10-15 м²/г, что соответствует величине, достигаемой ранее методом соосаждения. Однородность и однофазность ферритов, прокаленных при $T = 700$ °С, подтверждается результатами их испытаний в реакции окисления СО, где они демонстрируют одинаковую реакционную способность. Использование различных исходных соединений при синтезе феррита кальция дало возможность реализовать 3 основных возможности МС: 1. В результате МА оксидов происходит перемешивание компонентов на атомарном уровне и образуется кристаллический продукт $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. 2. В результате МА гидроксидов образуется рентгеноаморфный продукт-совместный оксигидроксид. 3. В результате МА карбоната кальция с оксидами или гидроксидом железа взаимодействия не происходит, но образующиеся дефекты увеличивают скорости диффузионных потоков при последующей термической обработке.

Полученные данные можно сопоставить с величиной ΔG °₂₉₈ (кДж/моль) образования феррита из различных исходных соединений. В случае оксидов ΔG отрицательна (48,9) и кристаллический продукт образуется в ходе МА, в то время как в случае гидроксидов или карбоната ΔG реакции больше нуля (62,3 и 212,3, соответственно) и поэтому образованию продукта в ходе МА не происходит.

В рамках теории кислотно-основного взаимодействия полученные данные хорошо коррелируют с силой используемого основания (по Усановичу). Чем сильнее основные свойства соединения, определяемые как основной силой катиона, так и химической природой аниона ($\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3$), тем легче образуется продукт реакции при прочих равных условиях.

Таким образом, на основе детального изучения процесса МХА синтеза феррита кальция, была разработана безотходная технология получения $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ из различного сырья с удельной поверхностью, ранее достигаемой только методом соосаждения.

Гранулирование никелевого катализатора

Кайгородова О.А., Трофимченко Е.П.

Томский политехнический университет г.Томск

Использование водного серноокислого никеля как катализатора (1) приводит к необходимости увеличения его выпуска не только высокого качества, но и особой чистоты. В связи с этим, в условиях НПО "ЛЮМИНО-ФОР", по заказу Норильского никелевого завода, в 1992 году была разработана технология получения четырехводного серноокислого никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (2). Но полученный продукт не находит своего применения из-за нетехнологичности: пылит, плохо дозируется, имеет низкую газопроницаемость. Придание порошку компактной формы в виде гранул позволит ликвидировать вышеуказанные недостатки и придать товарный вид готовой продукции.

Исходя из того, что одним из наиболее экономичных методов компактирования является окатывание, в работе была сделана попытка получить гранулы этим методом. Выбор этого метода объясняется еще и тем, что окатывание имеет ограниченное применение в производстве катализаторов (3), и разработка данной технологии позволит расширить использование метода окатывания для приготовления катализаторов.

Кроме того, учитывая, что $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ относится к классу водорастворимых коллоидно-дисперсных материалов (ВКДМ):

- удельная поверхность 6500 $\text{см}^2/\text{г}$;
- удельный вес 1,07 $\text{г}/\text{см}^3$;
- растворимость 178 $\text{г}/100$ мл воды;

для которого не разработаны основные положения теории гранулирования методом окатывания, данная работа дает возможность выявить основные тенденции в поведении ВКДМ в этом процессе. Изучена структура исходного материала с использованием рентгено-фазового ДРОН-2М анализа на дифрактометре, а также оптических исследований.

Выявлено, что четырехводный серноокислый никель кристаллизуется в моноклинной сингонии, кристаллы имеют призматическую форму.

Исследование кинетики влагопоглощения, приближенной к условиям гранулирования методом окатывания, позволило выявить основные процессы, протекающие в слое уплотненного материала - растворение и кристаллизацию, их временные интервалы, а также влияние температуры на эти процессы.

Первые секунды влагопоглощения характеризуются интенсивным растворением, скорость которого увеличивается с повышением температуры. Кристаллизация является лимитирующей стадией и повышение температуры приводит к снижению скорости протекания процесса.

Изучена кинетика виброуплотнения увлажненного материала и исследовано влияние растворения и кристаллизации на формирование структуры гранулы. Выявлено, что временные интервалы процессов растворения и кристаллизации совпадают с формированием зародыша гранулы и его ростом. Это дает возможность предположить, что структура зародыша в начальный момент будет коагуляционной. По истечении времени гранулирования, постепенно, по мере протекания процессов кристаллизации, коагуляционная структура переходит в конденсационно-кристаллизационную. Это оказывает положительное влияние на прочностные характеристики структуры готовой гранулы.

Кроме того, были определены технологические и конструктивные параметры гранулирования.

С учетом кинетики процессов растворения, кристаллизации, уплотнения и формирования структуры гранулы, с целью получения прочных гранул сферической формы, предложен способ гранулирования - сухой, суть которого заключается в подаче связующего - воды - непосредственно на гранулятор, в количестве, равном рабочей влажности процесса.

Таким образом, комплекс проведенных исследований позволил разработать технологию гранулирования четырехводного сернокислого никеля методом окатывния, по которой в лабораторных условиях были получены гранулы прочностью более 3 кг/на гранулу.

Предложен механизм гранулообразования четырехводного сернокислого никеля с учетом кинетики процессов растворения, кристаллизации и уплотнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каталитические свойства веществ. Справочник /Под.ред. Ройтера В.А. Наукова Думка. Киев 1968.
2. Отчет НПО "ЛЮМИНОФОР" г.Ставрополя о совершенствовании технологии получения никеля /П/сернокислого водного. 1992. 60с.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. -Новосибирск: Наука, 1983.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кипнис М.А., Газимзянов Н.Р., Алешин А.И., Агаонов В.С.

Научно-производственная фирма "Химтэк", г.Москва

Исследования разработанных нами алюмоникелевых катализаторов (АНК) гидрирования методами рентгенофазового анализа (РФА), дериватографии и температурно-программированного восстановления (ТПВ) свидетельствуют о наличии двух форм никеля, восстанавливающихся при 300-400°C (I) и 500-650°C (II). Каталитические испытания на микропилотной установке в реакции гидрирования бензола до циклогексана показали, что зависимость активности от соотношения этих форм носит экстремальный характер: наибольшей активностью обладают образцы с соотношением форм I и II примерно 1:1.

Для выяснения формирования фазового состава АНК гидрирования изучено влияние исходного состояния алюмооксидного носителя на образование форм I и II, содержание которых оценивали по характеру кривых ТПВ. В качестве исходных форм носителя использовали гидроксид алюминия (ГОА), прокаленный при 550°C ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и при 1200°C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Найдено, что исходное состояние Al_2O_3 влияет на общее количество восстанавливаемого никеля, на соотношение форм I и II и их стабильность. Установлено, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует образованию формы I, а $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - II. Причем увеличение температуры прокалики этих образцов приводит к смещению максимума пика восстановления в высокотемпературную область. При использовании ГОА образуются обе формы, а температура прокалики мало влияет на положение максимумов восстановления. В то же время доля восстанавливающегося никеля в этом случае минимальна.

На основе проведенных исследований нами разработан способ синтеза таблетированного АНК. Принципиальная технологическая схема производства катализатора по данному способу включает измельчение алюмооксидного носителя, смешение полученного порошка с солью никеля в при-

СД-25

сутствии пептизатора, экструзионное формование, сушку, таблетирование, термообработку при 320–450°C и пассивацию при охлаждении.

Каталитические испытания образца, приготовленного по разработанному способу и содержащего 30% Ni (НКГ-30), показывают, что он сопоставим по активности в реакции гидрирования бензола с промышленными катализаторами (Ni-Cr, никель на кизельгуре), содержащими в 1,5-1,9 раза больше Ni, и превосходит их по термостойкости, т.е., по способности сохранять активность после перегрева.

Учитывая высокую активность и термостойкость катализатора НКГ-30, представляется целесообразным его применение в процессах гидрирования бензола, фенола и др. органических соединений взамен Ni-Cr катализатора, а также в процессе метанирования оксидов углерода.

**Прочность и пористость носителей катализаторов паровой конверсии:
поиск закономерностей.**

М.А.Кишнис

Научно-производственная фирма "ХИМТЭК", г.Москва

На примере носителей катализаторов паровой конверсии углеводородов рассмотрены вопросы взаимосвязи прочности и пористости, а также проанализированы факторы, влияющие на статистику этих показателей.

Ряд промышленных катализаторов паровой конверсии углеводородов синтезируются по пропиточной технологии с использованием носителя, подвергнутого термообработке выше 1000°C. При такой термообработке растет прочность, плотность носителя и падает его общая пористость. Нами в ряде работ [1-3] показано, что для носителей, готовящихся прокаткой выше 1000°C, существует аналитическая взаимосвязь между прочностью (Р) и пористостью (П), которая в полулогарифмических координатах представляется прямой линией. Введение в носитель различных модификаторов приводит к смещению экспериментальных точек относительно данных для исходного носителя: так, введение спекающих добавок эквивалентно подъему температуры, а введение "разрыхляющих" добавок - снижению.

Влияние "технологического" фактора (температуры и длительности прокатки отдельной гранулы) может быть проиллюстрировано на примере статистической обработки данных по партии (30 гранул) модифицированного алюмооксидного носителя (кольцо Рашига, опытная партия, катализаторное производство АО "Дорогобуж"). Для каждой гранулы измеряли пористость, прочность, плотность. Так, средняя пористость равна 0,48 при стандартном отклонении (σ_n) 0,0188; средняя прочность на раздавливание 37,2 МПа при стандартном отклонении (σ_p) 6,1 МПа, а плотность гранул (ρ) изменялась в пределах 1,81 - 2,17 г/см³ (среднее значение 1,91 г/см³). Наблюдается некоторая корреляция роста прочности гранул и падения их пористости с ростом плотности гранул. Можно полагать, что при строго одинаковых условиях термообработки все гранулы имели бы близкие значения плотности, отличающиеся только из-за погрешностей измерений (не хуже 2% относительных). Поскольку реальный разброс значений

плотности существенно выше, можно говорить о влиянии "технологического" фактора на показатели гранул в партии. Т.е. чем больше разброс значений, тем хуже "настроена" технология и наоборот. Вместе с тем, для половины гранул плотность изменялась в узких пределах: 1,89 - 1,91 г/см³, при снижении разброса по пористости - $\sigma_n=0,056$, тогда как статистические показатели по прочности ($P_{ср}=36,6$ МПа, $\sigma_p=6,3$ МПа) такие же, как у всей партии. Это означает, что наряду с "технологическим" фактором имеются и какие-то иные. Отметим, что если для распределения гранул по пористости $\sigma_n/P_{ср}$ равно 3,9%, то в случае прочности $\sigma_p/P_{ср}=16,3\%$. Причины такого большого разброса значений прочности гранул не связаны, на наш взгляд, с методикой измерения прочности. Наиболее вероятным представляется следующее объяснение. При разрушении гранулы фактором, определяющим склонность к разрушению является ее прочность в критическом сечении, т.е. сечении, где по законам механики концентрация напряжений максимальна. Мы полагаем, что для каждой гранулы существует распределение числа и объема пор по ее объему так, что у каких-то гранул пористость в критическом сечении выше средней по партии, у каких-то ниже. Это приводит к тому, что даже у гранул с одинаковой общей пористостью механическая прочность существенно отличается.

Выводы:

1. Прочность носителей коррелирует с их пористостью и модификация носителя небольшим количеством добавок не изменяет этой корреляции.
2. На разброс значений прочности и пористости гранул носителя влияет "технологический" фактор.
3. Выдвинута гипотеза, что помимо технологии существенное значение имеет величина пористости гранулы в ее "критическом" сечении.

1. М.А. Кипнис, Д.А. Агиевский, А.Ю. Калинин, и др. // *Кинетика и катализ*, 1989, т. 30, №4, с. 913.

2. А.Ю. Калинин, М.А. Кипнис, Д.А. Агиевской и др. // *Кинетика и катализ*, 1989, т. 30, №3, с. 755.

3. М.А. Кипнис // *Кинетика и катализ*, 1991, т. 32, №1, с. 232.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ОКСИДНОЦИНКОВОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ

А.Л. Колосовский, Ю.Г. Широков

Ивановская государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

В связи с использованием в настоящее время в промышленности технологических газов с пониженным содержанием сернистых соединений срок службы поглотителей на основе оксида цинка значительно увеличивается. Это влечет за собой, наряду с процессом осернения, протекание побочных явлений (рекристаллизация), которые снижают активность поглотителя в процессе сероочистки. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в отработанном поглотителе сохраняется большое количество непрореагировавшего оксида цинка, который может быть повторно использован в ряде технологических производств.

Одним из технологически простых методов, позволяющих повторное использование цинкового поглотителя, является механохимическая активация в измельчительных аппаратах с интенсивным подводом механической энергии (ролико-кольцевая, вибрационная, центробежно-планетарная мельницы). Рентгено-фазовым, рентгено-структурным и химическим анализами установлено, что при обработке отработанного поглотителя в данных аппаратах наблюдаются следующие явления: увеличение удельной поверхности (с 10 до 16 м²/г в воздушной среде), уменьшение размеров кристаллитов (с 50 до 20 нм), частичное окисление сульфида цинка (12 % в воздушной среде), увеличение размера микродеформаций и, соответственно, увеличение реакционной способности. Наблюдается фазовый переход вюртцитной модификации ZnS в сфалеритную. Проведены исследования влияния количества ПАВ и времени активации на структурные характеристики отработанного поглотителя. Измельчение дезактивированного поглотителя в присутствии незначительных добавок ПАВ (ПВС, парафин) и воды позволяет значительно увеличить удельную поверхность - до 60 м²/г (размер кристаллитов порядка 14 нм). Совокупность изменений, происходящих при измельчении, предполагает возможность повторного использования отработанного поглотителя в качестве сырья для производства цинкового поглотителя.

Исследования структурно-механических характеристик таблетированных и формованных поглотителей, полученных из отработанного, показали, что они соответствуют требованиям, предъявляемым к цинковым поглотителям.

Проведены исследования извлечения оксида цинка из отработанного поглотителя растворением в аммиачно-карбонатном растворе. Изучено влияние механической активации, концентрации CO_2 и NH_3 , температуры на степень и скорость извлечения оксида цинка и осаждения соединений цинка. Предварительная механическая активация дезактивированного поглотителя позволяет добиться почти полного растворения оксида цинка (99 %), а также значительно увеличить скорость растворения. Полученный таким образом оксид достаточно истый, имеет высокую удельную поверхность ($S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре прокаливании 400°C) и может быть использован как хорошее сырье во многих технологических производствах.

КАТАЛИЗАТОР НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ ДЛЯ ДЕЗАЦЕТОКСИЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Т.А. Кондратьева, А.В. Кондратьев, В.С. Маркевич

Акционерное общество "Всероссийский научно-исследовательский институт органического синтеза", Новокуйбышевск, Россия

Деацетоксилирование ацетатов окси- и оксосоединений проводится в присутствии гетерогенных катализаторов основного типа. Учитывая, что в процессе катализа осуществляются реакции с сильно выраженными тепловыми эффектами (до 100 кДж/моль) и появлением в связи с этим значительных перепадов температуры внутри зерна контакта, а также по диаметру и по высоте слоя, возникает необходимость в создании катализаторов с высокой термостабильностью, обеспечивающей минимальные перепады температуры как на стадии синтеза, так и на регенерации.

За основу достижения термостабильности нами было выбрано направление по использованию носителя с высокой теплопроводностью с нанесением на его поверхность каталитически активной фазы, химически связанной с поверхностью носителя. В качестве такого носителя была выбрана матрица губчатого титана (ВТ-1), способного при соответствующей обработке образовывать с основаниями титанаты, каталитически активные в реакциях деацетоксилирования.

Исследования по созданию титанатной пленки на поверхности матрицы показали, что оптимальным путем является синтез через промежуточное образование нитридной фазы титана, последующая обработка которой раствором щелочи и прокалка приводят к формированию устойчивых фаз смешанных титанатов. Определены оптимальные условия синтеза катализатора при контроле его состава (РФА) и активности на всех стадиях приготовления.

Полученный в оптимальных условиях катализатор был успешно испытан на стендовой установке с объемом реактора 20 мл. в процессе деацетоксилирования пропиленгликольмоноацетата. Регенерация катализатора с раз-

СД-28

личной степенью закоксовывания проводилась путем выжига кокса при 500°C подачей воздуха без общепринятого разбавления азотом. Несмотря на жесткий режим регенерации, температура в слое контакта не превышала 575°C (при регенерации катализаторов с оксидным носителем скачок температуры достигал 650°C), что свидетельствует о равномерном распределении температурного поля по слою катализатора. Экспериментальная проверка работы катализатора в режиме синтез - регенерация показала резкое увеличение ресурса контакта без снижения активности.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПАЛЛАДИЙЦЕРИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

Кравчук Л.С., Брша И.А.*, Ницкая В.Н.*, Иващенко Н.И.

Институт физико-органической химии АН Беларуси, Минск

*Гродненское ПО "Азот", Гродно

Изучены катализаторы Pd/CeO_2 , полученные соосаждением гидроксидов палладия и церия из смешанного раствора хлоридов указанных металлов действием раствора щелочи (1 серия) и осаждением гидроксида палладия на оксид церия, предварительно прокаленный при $800^\circ C$ (2 серия).

Образцы изучали методом РФА, ЭСДО и ТПВ (температурно-программное восстановление). Определение температуры полного (100%) окисления CO (1,0% CO в воздухе) проводили в проточной установке. Активность образцов считали тем выше, чем ниже была температура полного окисления CO .

Рентгено-фазовый анализ образцов указал на их монофазность (CeO_2). Электронные спектры отражения тоже практически были идентичны.

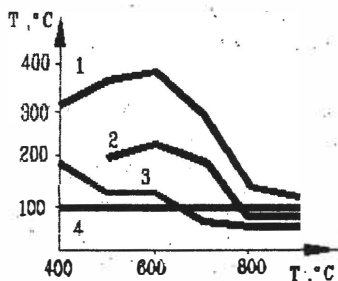


Рис. Зависимость температуры полного окисления CO от температуры предварительной обработки образцов первой (1-3) и второй (4) серий. Содержание Pd (% мас.): 1, 4 - 0,1, 2 - 0,5, 3 - 1,0.

На рис. приведены зависимости температур полного окисления CO от условий прокаливания (T , $^\circ C$) образцов обеих серий. Как видно, температурный интервал обработки образцов первой серии можно разделить на три участка: $400-600$, $600-800$ и более $800^\circ C$. В первом интервале активность образцов первой серии (кривые 1-2) по мере подъема температуры обработки падает, во втором растёт, в третьем наступает ее стабилизация. По-видимому, с повышением температуры обработки до $600^\circ C$ происходит усиление блокировки частичек палладия рентгеноаморфной оксидной подложкой. Параллельно может иметь место и автовосстановление

части носителя CeO_2 до Ce_2O_3 [1]. Следствием этих процессов является уменьшение адсорбции со [2] и, соответственно, снижение активности образцов в реакции окисления со. В ходе дальнейшего повышения температуры до 800°C протекает реконструкция поверхности, приводящая к стабилизации кристаллической структуры носителя, в результате которой частички палладия "открываются", становясь доступными для молекул реагирующих газов, что резко меняет активность в сторону ее роста. При 800°C реконструкция поверхности заканчивается образованием устойчивой микроструктуры катализатора со средним радиусом пор $\sim 13,5 \text{ \AA}$ [1], что и находит свое отражение в стабилизации активности.

В пользу такого объяснения свидетельствуют и данные рис. (кривая 4). Носителем этого образца был CeO_2 , прокаленный при 800°C , т.е. уже прошедший все стадии поверхностной и объемной реконструкции. Этот образец представляет собой частицы, возможно, в виде шариков или дробинок, на поверхность которых нанесен оксид палладия.

Другим подтверждением такого объяснения полученных данных являются результаты температурно-программированного восстановления образцов первой серии, содержащих палладий в количестве 0,1 и 1,0% мас., после их термообработки при 600 и 900°C . Расчеты показали, что потребность водорода для восстановления образца 1,0% Pd/ CeO_2 в 125, а образца 0,1% Pd/ CeO_2 в 880 раз повышает стехиометрическое после термообработки при 600°C , в то время как прокаливание этих же образцов при 900°C приводит к тому, что количество водорода, поглощаемое образцами, становится несопоставимо малым. Последнее и нашло свое отражение в сильном росте активности.

Приведенные результаты были учтены при разработке и синтезе Pd - содержащего катализатора очистки выхлопных газов тракторного двигателя Д-243 (Минский моторный завод).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Selim S. A., Ismail M. J. // *Thermochim. acta.* 1981. V. 47. P. 27
2. Reick J. S., Bell A. // *J. Catal.* 1969. v. 99. P. 278.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

Красий Б.В., Сорокин И.И., Зеленцов Ю.Н., Порублев М.А.

*НПО "Леннефтехим" (АОЗТ "Фирма "ОЛКАТ") г. Санкт-Петербург
"АООТ" Ангарская нефтехимическая компания"*

В АО "АНХК" с 1995 года введена новая технологическая линия непрерывного действия для производства экструдированных носителей, катализаторов и адсорбентов на основе активного оксида алюминия. В состав линии входят сушилка "спин-флеш" фирмы Ангидро (Дания), экструдер фирмы ЭйПиВи-Бейкер (Англия) с узлом смешения компонентов, оснащенный дозаторами порошка, воды и растворов, прокалочный аппарат и различное вспомогательное оборудование, включающее устройства для улавливания пыли и NO_x , распределения экструдатов и т.п.

Принципиально новыми аппаратами импортной линии являются сушилка "спин-флеш" для получения тонких порошков непосредственно из "лепёшки" гидроксид алюминия, и прокалочный аппарат барабанного типа. Однако ключевым элементом технологической линии является экструдер непрерывного действия, позволяющий по мере продвижения продукта к фильерной головке постепенно доводить массу до требуемого пластичного состояния и высокой степени однородности.

Новое оборудование даёт возможность в широких пределах изменять такие характеристики носителей, как:

- диаметр экструдатов - от ~1 мм до 5 мм и более;
- параметры текстуры - объём пор, преобладающий радиус пор и характер их распределения по размерам; - насыпную плотность (от ~0,5 до ~0,9 $\text{см}^3/\text{г}$);
- механическую прочность.

При этом варьируемыми параметрами являются:

- фракционный состав порошка, который, в свою очередь, регулируется путем варьирования температуры и скорости подачи воздуха в сушилку "спин-флеш";
- фазовый состав гидроксид порошка (бемит, псевдобемит, смеси с байеритом);
- количество и природа пептизаторов;
- скорость подачи порошка (10-100 кг/час) и растворов (1-100 кг/час);

СД-30

- конфигурация и размеры наборных элементов в узле смешения компонентов экструдера.

В частности, на новой технологической линии можно получать носитель А-94 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с диаметром экструдатов вплоть до 1,2 мм, с повышенной насыпной плотностью (0,75-0,85 см³/г) и с пониженным до 35-45 Å средним радиусом пор - основу нового поколения высокоэффективных катализаторов риформинга с индексом "У" для установок со стационарным слоем катализатора (КР-108У и РБ-22У).

Изучение формирования, структуры и свойств соосажденных гидроксидов Mn(II)-Al(III) — веществ-предшественников оксидных катализаторов.

О.Л.Криворучко, А.В.Киселева, Е.А.Паужитис, Л.П.Соловьева, А.А.Власов, В.В.Малыхов.

Институт металлов СО РАН, Новосибирск 630090.

Малорастворимые гидроксиды широко используются при приготовлении различных оксидных катализаторов. Одной из наиболее интересных систем в этом классе соединений являются двойные гидроксиды двух- и трехвалентных металлов, которые используют в качестве катализаторов, ионообменников, адсорбентов или веществ-предшественников катализаторов (например в реакциях синтеза метанола и тонкого органического синтеза) [1-3].

В данной работе были исследованы закономерности формирования фазового и химического состава, текстурных и кислотных свойств двойного гидроксида Mn(II)-Al(III), а также исследованы их структурные превращения при термической обработке. Литературные данные по двойным гидроксидам Mn(II)-Al(III) малочисленны и противоречивы. Двойные гидроксиды получали методом соосаждения при постоянном значении pH 10.0 и старения в течение 24 часов при 80°C. Полученные образцы соосажденных гидроксидов (СОГ) Mn(II)-Al(III) исследовали методами РФА, ИК- спектроскопии, количественного химического фазового анализа (дифференцирующее растворение) и электронной микроскопии (ЭМ). При варьировании соотношения компонентов в исходных растворах в осадках доминирующей фазой является хорошо окристаллизованный двойной гидроксид со слоистой структурой (структурный тип гидротальцита) с постоянным катионным соотношением Mn(II):Al(III)=3:1 с периодом повторяемости кислородных слоев $c=7.76\text{Å}$ и наличием кратных ей линий. Нами определены условия синтеза однофазных образцов, содержащих только указанный СОГ Mn(II)-Al(III). По данным ЭМ однофазный СОГ Mn(II)-Al(III) состоит из тонких пластинчатых кристаллов с гексагональной огранкой, толщиной 200Å и определяющими размерами в базисных плоскостях $\approx 1000\text{Å}$. Кристаллы двойных гидроксидов со структурой гидротальцита состоит из пакетов, образованных двумя гидроксильными слоями, между которыми расположены катионы Mn(II)-Al(III) в октаэдрической координации по кислороду. Пакеты имеют нескомпенсированный положительный заряд, который компенсируется анионами, входящими в меж-

исходных солей (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Из ИК-спектров СОГ Mn(II)-Al(III) следует, что кристаллы исходных образцов имеют мощный гидроксидный покров, а анионы, входящие в межпакетное пространство кристаллов SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} (последний в виде примесей), находятся в "свободном" состоянии подобном состоянию анионов в водных растворах. При температурах нагрева $150-250^\circ\text{C}$ удаляется молекулярная вода из межпакетного пространства, NO_3^- , Cl^- , а CO_3^{2-} и SO_4^{2-} переходят из "свободного" в координационно-связанное состояние. Уже при 300°C практически полностью удаляется CO_3^{2-} , в то время как SO_4^{2-} анионы остаются в структуре вплоть до 900°C и взаимодействие их с пакетами при увеличении температуры усиливается. В исходных образцах и прокаленных до 300°C наличие льюисовских (ЛКЦ) и бренстедовских (БКЦ) центров нами обнаружено не было. Отсутствие БКЦ и незначительное количество ЛКЦ может быть обусловлено их недоступностью для молекул-зондов из-за наличия большого количества водородных связей в межпакетном пространстве. При температурах выше 300°C установлено образование ЛКЦ, но только в координационной сфере катиона Mn(II) . Причем при прочих равных условиях концентрация ЛКЦ в сульфатных образцах на порядок меньше, чем в нитратных и хлоридных образцах, по-видимому, из-за их блокирования кислородом SO_4^{2-} . Использование молекул-зондов с различным кинетическим диаметром позволило обнаружить молекулярно-ситовой эффект и наличие в межпакетном пространстве кристаллов ультрамикророз с $d \leq 5,5 \text{ \AA}$. Конечными продуктами термообработки при 900°C являются оксид Mn_3O_4 , находящийся на поверхности шпинели MnAl_2O_4 .

Результаты данного исследования могут служить основой для целенаправленного регулирования фазового состава СОГ Mn(II)-Al(III) , синтеза однофазного СОГ Mn(II)-Al(III) , что в свою очередь позволяет прогнозировать фазовый состав многокомпонентных оксидных систем, в том числе проявляющих молекулярно-ситовой эффект.

ЛИТЕРАТУРА :

1. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S.// *J. Catalysis*-1986-v.101-№2-h.352-359.
2. Schaper N., Berg-Slot J.J., Stork W. H. J.// *Appl. Catalysis* -1989-V.54-№1-p79-90.
3. Nunan J.G., Himeefarb P.G., Herman R.G. et.al.// *Inorg. Chem.*-1989-v.28-№20-p.3868-3874.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Т.Г.Кузнецова, Т.В.Андрушкевич, Л.М.Плясова, Т.В.Замулина

Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

Многокомпонентные оксидные композиции, содержащие молибдаты висмута, кобальта, никеля, железа и т.д. являются катализаторами крупнотоннажных процессов парциального окисления пропилена, изобутилена и окислительного аммонолиза пропилена /1/. Высокую эффективность многокомпонентных катализаторов (МКК) связывают с протеканием реакции на границе раздела фаз индивидуальных молибдатов /2/. Однако такие представления не могут быть использованы для целенаправленного синтеза активных катализаторов. Согласно данным /3/, фазы, образующиеся в МКК, могут быть модифицированы различными элементами из его состава. Железо является одним из важных элементов МКК, увеличивающим его активность /4/.

В настоящей работе в интервале температур 250-500°C исследовано влияние железа на твердофазные превращения в МКК.

Оксидные катализаторы состава $Bi_1Fe_xCo_{4.5}Ni_{2.5}P_{0.5}K_{0.07}Mo_{12}(SiO_2 - 7\% \text{ вес.})$, где $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0, 4.0$ и 5.0 , получены из водных растворов нитратов висмута, железа, кобальта, никеля, калия, гептамолибдата аммония, фосфорной кислоты и силиказоля.

Образцы исследованы методами рентгенографического и термического анализ.

Показано, что независимо от температуры прокаливания увеличение содержания железа в МКК приводит к уменьшению числа молибденсодержащих фаз. Можно выделить две области содержания железа, различающихся по фазовому составу: I область - $Fe_{0.5-3.0}$ и II область - $Fe_{4.0-5.0}$. При прокаливании МКК при 250°C по данным рентгено-фазового анализа в I области составов определяются $\beta-MeMoO_4$ ($Me=Co, Ni$), $\beta-FeMoO_4$ и гетерополисоединения двенадцатого ряда (ГПС), а во II области - наряду с $\beta-MeMoO_4$, только молибдаты железа ($3+, 2+$). Взаимодействие элементов МКК с образованием ГПС происходит уже на стадии смешения растворов /3/. Появление молибдата двухвалентного железа при этой температуре обусловлено восстановлением железа выделяющимся аммиаком при терморазложении.

Повышение температуры прокаливания до 400°C приводит к разложению ГПС, окислению железа и к росту степени окристаллизованности

образцов. При этом в МКК определяются следующие фазы: β - MeMoO_4 , молибдат железа (3+), α -молибдат висмута, триоксид молибдена, α - MeMoO_4 и Bi-Fe-Mo-O соединение. Содержание этих фаз, кроме последней, количество которой невелико, зависит от количества железа в катализаторе. Основные изменения при введении железа в МКК связаны с уменьшением содержания фаз триоксида молибдена, α -молибдата висмута и α - MeMoO_4 и увеличением доли молибдата железа (3+). В образцах $\text{Fe}_{4.0-5.0}$ в значительных количествах присутствуют практически только две фазы: β - MeMoO_4 и молибдат железа (3+).

При увеличении температуры прокаливания до 500°C фазовый состав качественно одинаков, лишь несколько изменяются количественные зависимости для каждой из фаз вследствие полного реокисления железа. Однако при содержании железа $\text{Fe}_{4.0-5.0}$ в значительных количествах присутствуют практически только две фазы: β - MeMoO_4 и молибдат железа (3+).

На термических кривых с ростом содержания железа от $\text{Fe}_{0.5}$ до $\text{Fe}_{4.0-5.0}$ наблюдаются смещение экзоэффекта кристаллизации β - MeMoO_4 от 425 до $485-500^\circ\text{C}$, уменьшение интенсивности, а затем и полное исчезновение эндоэффектов плавления молибдата висмута (645°C) и его эвтектики с MoO_3 (580°C). С учетом этих данных уменьшение числа фаз в МКК, в частности молибдата висмута, с ростом содержания железа связано с внедрением висмута в β - MeMoO_4 и молибдата железа (3+). На первое указывают смещения экзоэффекта кристаллизации этого молибдата с ростом содержания железа, а о втором может свидетельствовать отсутствие эндоэффекта при 515°C , связанного с обратимым переходом моноклинной структуры молибдата железа в орторомбическую. При содержании железа ≥ 3.0 из-за недостатка молибдена для образования стехиометрических молибдатов возможно внедрение и других катионов (Co, Ni и Fe) в эти фазы.

Таким образом, изменением содержания железа можно регулировать не только фазовый состав, но и процессы модифицирования в МКК.

Литература

1. Cullis C.F., Huchnall D.J. *Catalysis*. v.5.p.273. (1982).
2. Крылов О.В. *Физическая химия. Современные проблемы* с.41 (1986).
3. Одегова Г.В., Кустова Г.Н., Юрченко Э.Н., Лазаренко Т.П., Алешина Г.И., Шкарин А.В. *Кинетика и катализ*. т.29. с.656(1988).
4. Ueda W., Moro-Oka Y., Ikawa T., Matsuda I. *Chemistry Lett*. v.9. p.1365 (1982).
5. Малухов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С., Плясова Л.М., Андрушкевич Т.В., Кузнецова Т.Г. *Кинетика и катализ*. В печати. т.37.(1996).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАПОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОГО ОКСИДА МАГНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

С.Ю. Кузьмицкая, Н.А. Васильева, Г.В. Одегова, Л.М. Плясова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Использованию оксида магния в качестве катализатора различных процессов посвящено большое количество публикаций [1-3]. Установлено, что увеличение дефектности MgO путем варьирования условий приготовления или модифицирования его структуры оказывали существенное влияние на активность таких катализаторов. [3-5]. Однако также хорошо известно, что температурный диапазон существования дефектного MgO, как правило, невелик, а стабильность модифицированных магнийоксидных катализаторов при высоких температурах ($>600^{\circ}\text{C}$) низка [2,6]. В данной работе предложен способ приготовления оксида магния, сохраняющего свою дефектность вплоть до 1000°C . Образцы готовили методом выдерживания навески предварительно прокаленного при 800°C оксида магния в концентрированном водном растворе соли ацетата магния. Полноту протекания гидратации контролировали с помощью РФА. Отфильтрованный и промытый осадок сушили на воздухе. Для исследования методами РФА, ИК-спектроскопии и ЭСДО образцы прокаливали при температурах, соответствующих термоэффектам кривой ДТА, в интервале $100 - 1000^{\circ}\text{C}$.

Показано, что высушенный образец представляет собой необычное соединение, имеющее структуру гидроксида магния, но в значительной степени заместившее гидроксильные группы на ацетатные. При перестройке структуры оксида в гидроксид происходит переход плоскостей (111) оксида, разделенных слоем кислорода, в плоскости (001) гидроксида, разделенных двумя слоями гидроксильных групп. В растворе ацетата магния в момент перестройки происходит "захват" ацетатных групп межслоевым пространством брусита, и т.о. модифицирование происходит не только поверхностно, но и структурно, что и приводит к образованию фазы дефектного гидроксида магния. Эта фаза нестабильна и при 235°C распадается, по крайней мере, на две фазы гидроксиацетатов. Наименее

СД-33

стабильная при 335°C переходит в дефектный оксид магния, более стабильная переходит в MgO и при 370°C.

При обратном переходе гидроксида в оксид из-за пространственных затруднений (ион ацетата существенно крупнее ионов гидроксида) часть ионов ацетата стабилизируется в решетке оксида магния, что подтверждается данными ИКС. При 500°C происходит упорядочивание структуры MgO, сопровождающееся вытеснением и выгоранием ацетатных и образовавшихся карбонатных групп. Об этом свидетельствуют данные по изменению значений ОКР и ДТА. Но часть ацетатных и карбонатных групп в искаженном виде сохраняется в решетке MgO при прокаливании в температурном интервале 500 - 1000°C.

Методами ИКС и ЭСДО в дефектном MgO обнаружены два типа структурных дефектов и F⁺-центры. Можно полагать, что структурные дефекты обусловлены образованием на промежуточной стадии синтеза двух фаз гидроксоацетатов, образовавшихся, в свою очередь, из дефектного гидроксида магния.

Проведены испытания приготовленного предложенным способом дефектного MgO в качестве катализатора пиролиза н-бутана (600-800°C). Образец демонстрирует более высокую по сравнению с исходным MgO каталитическую активность и высокую стабильность. Очевидно, что ацетатные и карбонатные группы, зажатые в решетке MgO, создают протяженные дефекты всей решетки с выходом их на поверхность, обуславливая тем самым возникновение на поверхности стабильных активных центров.

Полученный дефектный оксид магния может представлять интерес как катализатор высокотемпературных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А.Васильева, Р.А.Буянов. Кинетика и катализ. 1993. Т.34. №5. С.835-842.
2. J.H.Kolts, G.F.Delzer. Science. 1986. V.232. N.T-19. P.744-746.
3. J.H.Lunsford. 10-th Int.Congr.on Catalysis. Budapest. 1992. P.103.(A).
4. S.Coluccia, A.J.Tench, R.L.Segall. Trans.Farad.Soc. 1976. V.98. P.1769-1779.
5. J.Nishiyama, J.Watanabe, Ken-ichi Aica. Catal.Today. 1990. V.6. P.391-397.
6. R.Burch, E.M.Grabb. Appl.Catal.A: General. 1993. V.97. P.49-65.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

И.И.Курляндская, И.Г.Соломоник, Е.Д.Глазунова, Ю.А.Трегер
НИИ "Синтез", Москва

Е.А.Боевская, Е.З.Голосман, НИАП г.Новомосковск
В.И.Якerson, ИОХ им.Н.Д.Зелинского, РАН, Москва

Создание новых эффективных и стабильных катализаторов позволяет решить ряд важных экологических и экономических проблем хлорорганических производств. Большие перспективы открывает разработка нового поколения гетерогенных катализаторов на основе высокоглиноземистых цементов, в которых необходимые для промышленности уже присутствующие генетические свойства - термостойкость, механическая прочность - удачно сочетаются с возможностью создания новых свойств катализаторов для конкретных процессов хлорорганического синтеза.

Как показали исследования, цементсодержащие системы для хлорорганического синтеза имеют ряд особенностей, к которым относятся: включение в состав систем щелочных металлов, использование низких концентраций оксидов металлов, что определяет связь активности со степенью их взаимодействия с кальцийалюминатной матрицей. Данные о формировании подобных цементсодержащих систем отсутствуют. *

Комплексное исследование формирования цементсодержащих каталитических систем проводили на образцах, полученных химическим смешением при различных параметрах цементов и носителей на их основе с источниками цинка или меди, калия или цезия и последующей термообработкой. На стадии химического смешения протекают процессы гидратации цементов с образованием $C_3A \cdot nH_2O$ ($C-C_2O$, $A-Al_2O_3$, $H-H_2O$), гидбсита и обменные процессы с возникновением кальцита, арагонита и гидроксоалюминатов активных компонентов - меди (ГАМ) или цинка (ГАЦ), причем последний образуется более интенсивно. Изменение гидратационной активности цементов, зависящей от минералогического состава сырья (соотношение $CA:CA_2$), оказывает существенное влияние на скорость и глубину химического взаимодействия компонентов на стадии смешения и тем самым отражается на формировании фазового состава и величине поверхности. На стадии термообработки возникают оксид алюминия, твердые растворы оксид алюминия-оксид цинка или меди, с выделением избытка оксидов меди или цинка, $C_{12}A_7$. Удельная поверхность в процессах гидратации, обмена и термолитиза развивается до 100-160 м²/г, а механическая прочность гранул достигает величины 250-350 кг/см² (на сжатие).

Перестройка в условиях реакционной среды приводит к дальнейшему росту механической прочности гранул, как следствию изменения фазового состава.

Упрочнение образцов свидетельствует о возникновении новых кристаллизационных контактов, формирующихся под воздействием реакционной среды между цементосодержащими фазами.

Оксид меди присутствует как в свободной, так и связанной с матрицей форме. Доля меди в связанной форме существенно возрастает с падением общего содержания меди, и при низких концентрациях медь находится преимущественно в фазе неупорядоченной шпинели. Оценка глубины взаимодействия, однако, показала, что возможно не только внедрение ионов Cu^{2+} в решетку матрицы, но и образование кластеров (CuO_x), размеры которых настолько малы, что колебания связи Cu-O заметно отличаются от таковых в фазе CuO . Установлено, что зависимость поверхностной концентрации медьсодержащих центров от содержания меди носит экстремальный характер. Обнаружено явление модифицирования каталитически активных центров Cu^{2+} цементосодержащей матрицей.

Изменение температурного режима влияет на состав продуктов гидратации цемента, кроме того, с повышением температуры химического смещения растет доля связанной меди. Показано, что предшествующими каталитически активных состояний в реакции хлорорганического синтеза являются связанные состояния меди и цинка - ГАМ или ГАЦ и твердые растворы оксид меди или цинка - оксид алюминия.

Таким образом, оптимальное распределение активных компонентов между свободными оксидными фазами и ГАМ или ГАЦ, а после термолитиза - неупорядоченной шпинелью меди или цинка, определяется подбором условий формирования и состава цементосодержащих систем, природы среды и источника цементосодержащего сырья.

Формирование медь- и цинкцементных систем в присутствии солей щелочных металлов сопровождается ростом содержания карбонатных фаз, вследствие пластичности которых наблюдается увеличение механической прочности гранул до 600 кг/см^2 .

На основании полученных результатов разработаны принципиальные технологические схемы получения высокостабильных, активных цементосодержащих катализаторов для синтеза хлорорганических продуктов.

Разработанные цементосодержащие катализаторы могут быть получены по экологически безопасной, энерго- и ресурсосберегающей технологии.

*) В.И.Якерсон, Е.З.Голосман. Катализаторы и цементы "Химия", Москва, 1992.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОФОСФОРНЫХ ШЛАКОВ

О. Е. Лебедева, С. Н. Букейханова, А. Э. Дубовиченко

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби
Химический факультет, Виноградова 95а, Алматы, 480012 Казахстан

Электротермофосфорные шлаки, являющиеся многотоннажными твердыми отходами производства, вызывают интерес как дешевое и доступное сырье для получения силикатных носителей. Обработка их растворами минеральных кислот в мягких условиях приводит к созданию пористых силикатных материалов с регулируемыми свойствами.

Исходный гранулированный шлак имеет сложный химический состав, представленный в основном оксидами кальция, кремния и фосфора.

По своей структуре электротермофосфорные шлаки являются стеклами, термически стабильными ниже 650° С. Есть основания полагать, что они могут быть отнесены к двухфазным стеклам. Размеры удельной поверхности исходного шлака невелики (до 1 м²/г).

В процессе кислотного травления происходит многократное (до 200-300 м²/г) увеличение удельной поверхности электротермофосфорных шлаков, обусловленное появлением более мелких пор по сравнению с исходным образцом. По-видимому, протекает удаление одной из фаз путем перехода основных компонентов в раствор кислоты, причем взаимодействие распространяется на всю толщину образца. Длительная обработка относительно более концентрированными кислотами приводит к накоплению аморфного кремнезема, что фиксируется в ЯМР спектрах ²⁹Si.

Полученные данные позволяют предположить, что в результате воздействия кислот на электротермофосфорные шлаки в определенных условиях удастся получить пористые стекла.

Изучены закономерности формирования шлаковых пористых стекол в зависимости от ряда факторов - природы и концентрации кислоты, времени обработки, температуры.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МЕДИЦИНЦЕМЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ.

Левицкая Н.А., Тительман Л.И., Макрушина Г.В.,
Нечуговский А.И., Голосман Е.З.

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)
г. Новомосковск

Си-2п-АI-Са катализаторы типа НТК-10 используются в процессе синтеза бутиловых спиртов, низкотемпературной конверсии СО и для очистки выбросных газов. Способ приготовления включает стадии: таблетирования массы в кольца с размерами $(15 \times 7 \times 10) \cdot 10^{-3}$ м, провяливания (выдержка в открытых емкостях на воздухе), гидротермального синтеза (ГТС) в горячей воде и сушки. Механическая прочность катализаторов на различных стадиях приготовления оказывает существенное влияние на технологию их производства.

По данным лабораторных и опытных работ, выполненных с привлечением комплекса физико-химических методов и только одного прочностного (прочность "на торец" P_T) был составлен регламент на наработку опытно-промышленной партии катализатора. Время провяливания приняли 3-4 суток, ГТС - 5 часов, сушки - 5 часов при 120° .

На первом этапе изучали способность прочностных методов различать изменения, происходящие в катализаторе на различных стадиях опытного производства (чувствительность к влиянию технологических факторов). Отбирали пробы катализатора сразу после таблеточной машины, после провяливания, после ГТС и после сушки. В таблице приведены средние значения прочностей: на сжатие "на торец" P_T и "по образующей" P_0 , энергий усталостного разрушения "на торец" W_T и "по образующей" W_0 , износа m_i и дробления m_d . Видно, что наибольшие изменения на всех стадиях фиксирует m_d (структурно-чувствительная характеристика). Для крупных гранул эту методику можно упростить, заменив рассев подсчетом числа N_p разрушенных гранул (нижняя строка таблицы). Сушка катализатора на прочность не влияет, но она нужна для его транспортирования и хранения при низких температурах.

Далее уточняли режимы провяливания и ГТС. Изучали все те

Таблица
Изменение прочности катализатора по стадиям технологии

Прочностная характеристика	Стадия			
	таблетирования	Проявление	ГТС	сушка
$\pi_{и}, \%$	12,46	9,61	2,35	2,95
$\pi_{д}, \%$	46,95	15,11	1,30	1,64
$P_T, \text{МПа}$	17,90	35,43	53,51	59,50
$P_0, \text{МПа}$	0,59	1,75	2,86	2,96
$\omega_T, \text{Дж} \cdot 10^2$	13,35	24,23	24,24	31,11
$\omega_0, \text{Дж} \cdot 10^2$	3,89	9,84	11,62	13,96
$n_p, \%$	57,40	27,80	1,20	4,80

же прочностные характеристики катализатора после проявления в течение 1–10 суток и ГТС в течение 2–5 часов. Оказалось, что по изменению прочности оптимальное время проявления – 2 суток. Фазовый состав в течение 10 суток не менялся. При ГТС нарастание прочности происходит в течение 3–4 часов, после чего практически все методы показывают ее небольшое понижение. По данным рентгенографического анализа во время проведения ГТС протекает гетерогенно-ионный обмен, который сопровождается появлением новых фаз и полным расходом алюминатов, которое в данном случае завершилось спустя 4 часа. Следовательно, целесообразно ограничить время ГТС временем исчерпания алюминатов.

Таким образом, контроль механической прочности катализаторов вместе с рентгенофазовым позволили уточнить время проявления и ГТС и внести соответствующую корректировку в технологию производства катализаторов.

Литература: Г. Голосман Е.З., Якерсон В.И. Производство и эксплуатация промышленных цементсодержащих катализаторов. Деп. НИИТЭХИМ г. Черкассы 1.09.92 № 287-хп-92, 434 с. 2. Тительман Л.И. Прочностные характеристики катализаторов и сорбентов, Обзор. инф. "Азот. пром."-И.:НИИТЭХИМ, 1986, с. 30.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БОРОФОСФАТОМ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Литвишков Ю.Н., Шахтагинская А.Т.

Институт Неорганической и физической химии АН Азербайджана, Баку

Бифункциональные катализаторы, относящиеся к классу восстановленных металлов VIII^б группы на носителях кислотной природы, весьма эффективны в практически важных реакциях восстановительного аминирования кислородсодержащих соединений.

В частности, на примере модельных реакций восстановительного аминирования *n*-каприловой кислоты и восстановительного *N*-алкилирования анилина *n*-масляной кислотой, установлено, что в присутствии бинарных никель-кобальтовых систем состава Ni_xCo_{1-x} ($x=0.15 - 0.75$) на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ модифицированного борофосфатом имеет место сопряжение гидрирующей и дегидратирующей функций, определяющее высокую производительность по *n*-октиламину и *N*-бутиланлину.

Характерной особенностью таких систем является сильная зависимость гидрирующей и дегидратирующей активности от способа приготовления образцов, причем наибольшее влияние оказывают как условия их термической обработки в предвосстановленном состоянии, так и условия восстановления оксидных форм нанесенных металлов.

В данной работе с целью выбора оптимальной рецептуры Ni-Co/BPO₄- γ -Al₂O₃ контактов, изучено влияние стадий модифицирования носителя, а также последующих стадий нанесения и активации металлических компонентов на формирование более активных образцов.

На основании анализа дифрактограмм Ni-Co содержащих образцов, полученных разложением нитратов металлов на поверхности Al₂O₃ (1 серия) и γ -Al₂O₃ модифицированного борофосфатом (2 серия), подвергавшихся в предкаталитическом состоянии ступенчатой термической обработке (473 - 973К) в атмосфере кислорода, выявлены температурные границы областей существования кристаллических фаз NiO, Co₂O₃, Co₃O₄ и кобальтита никеля NiCo₂O₄. При этом установлено, что производительность образцов по целевым аминам коррелирует с содержанием фазы кобальтита никеля в предвосстановленном состоянии.

Данные по ТПВ 1 серии образцов свидетельствуют, однако, о более сложном составе поверхности соединений, включающих трудновосстанавливаемые продукты оксид-оксидного взаимодействия на границе раздела оксиды активных металлов - носитель, не фиксируемые РФА.

В спектрах поверхностной кислотности этой серии контактов (ТПД аммиака) проявляются "сильнокислотные" центры, необратимо адсорбирующие NH_3 в температурном интервале катализа, что приводит к снижению удельных скоростей образования целевых аминов.

Проявление сильнокислотных центров усиливается с увеличением степени восстановления поверхности $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ контактов, вероятно вследствие экспонирования носителя в форме координационно-ненасыщенных катионов алюминия.

В результате модифицирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработкой раствором эквимолекулярных количеств борной и фосфорной кислот с последующей термообработкой в режиме благоприятствующем образованию "корочки" борофосфата, достигается блокировка взаимодействия оксидов нанесенных металлов с носителем (2 серия), и в спектрах ТПВ высокотемпературная область, соответствующая трудновосстанавливаемым соединениям, практически отсутствует.

Поверхностная кислотность 2 серии образцов представлена преимущественно "слабокислотными" центрами и центрами "умеренной" силы, суммарное количество которых, нормированное к единице поверхности, с увеличением степени восстановления изменяется незначительно.

По данным просвечивающей электронной микроскопии для наиболее активных $\text{Ni-Co}/\text{BPO}_4\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов характерно наличие мозаичной структуры восстановленных металлов с преобладающим размером микрокристаллитов 30-40 Å, причем образующиеся агрегаты восстановленных частиц имеют внешнюю огранку, близкую к огранке маточных кристаллов фазы NiCo_2O_4 в предвосстановленном состоянии. Судя по характеру микрочастиц, последние могут представлять собой никель-кобальтовый сплав с достаточно высокой степенью гомогенности. Последнее подтверждено также данными радиоспектроскопических исследований.

Выявленное оптимальное соотношение гидрирующей и дегидратирующей функций бифункциональных контактов, обуславливающее избирательность по целевым аминам, достигается выбором соответствующих условий активации, способствующих формированию на поверхности борофосфатсодержащего носителя фазы кобальтита никеля с последующим восстановлением ее в микрокристаллиты никель-кобальтового сплава.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Г.Д. Мальчиков, В.А. Векслина, С.К.Адыширии-Заде, Б.С.Стрельчик,
И.В. Саблукова

Аэрокосмический университет, Самара. АО ВНИИОС, Новокуйбышевск, Россия

Разработка новых эффективных способов синтеза катализаторов, в которых активная фаза находится в высокодисперсной и стабильной форме, имеет непреходящее значение. Представляют интерес каталитические свойства высокодисперсных металлических систем никеля и меди в процессах тонкого органического синтеза. В работе описаны способы получения никеля и меди в высокодисперсной форме электролитическим и химическим методами.

Для получения меди и никеля в виде органоzeлей электролитическим способом была разработана и изготовлена специальная установка. Электролиз ведется в двухслойной ванне, нижний слой - раствор соли осаждаемого металла, а верхний слой - толуольный раствор ПАВ'а. Изучено влияние различных факторов на электрокристаллизацию и стабилизацию металлоzeлей в толуоле: концентрация и природа электролита, рН раствора, время электролиза, температура, ПАВ и поляризация электрода. Разбавленные органоzeли концентрировали вымораживанием толуола жидким азотом под вакуумом до пастообразной формы или высушивали до порошков.

Полученные дисперсии обладают устойчивостью на воздухе, так как они лиофилизированы oleиновой кислотой. Дисперсность определяли седиментационным анализом. Содержание частиц никеля с размером 0,05-2 мкм составляет около 90%. Содержание частиц меди с размером 0,5-4 мкм составляет около 80%.

Дисперсии никеля были получены также восстановлением хлорида никеля гидразин гидратом, который в растворе одновременно выполняет и функцию комплексообразователя. Термодинамическая неустойчивость раствора, содержащего исходные компоненты, его способность к саморазложению и скорость выпадения металлического порошка, а также его дисперсность определяются соотношением концентраций реагентов, величиной рН среды и температурой.

Медный катализатор в виде порошка был получен восстановлением щелочного раствора сульфата меди, содержащего тартрат калия и натрия в качестве комплексообразователя, формалином. Получены так же образцы катализатора с содержанием 21-22,5% меди путем осаждения дисперсной меди на Al_2O_3 марки А.

Созданы лабораторные установки для изучения активности катализаторов в жидкой фазе при повышенных до 150°C и 250°C температурах и давлении водорода 40-50 атм.с реакторами в статическом режиме с непрерывной подачей сырья с разной скоростью.

Медные катализаторы испытаны в реакции дегидрирования этанола до этилацетата.

Активность никелевого катализатора оценивалась по конверсии бензилцианида до фенетиламина. Она оказалась равной $8,7 \cdot 10^{-6}$ моль/г·с, что превосходит активность промышленного образца (гранулы, содержащие 48-55% никеля, 27-33% оксида хрома и уголь, как связующее) в 3 раза. Дисперсный никель показал также большую селективность по сравнению с промышленным катализатором.

Синтез каталитически активных дисперсных порошков карбида вольфрама из ионных расплавов.

В.В. Малышев, И.А. Новоселова, А.Е. Финадорин, В.И. Шаповал.
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев.

Дисперсные порошки карбида вольфрама могут быть использованы взамен платины для ускорения реакций с участием водорода, кислорода, органических веществ. Они обладают уникальной способностью противостоять каталитическим ядам. Их электрокаталитические свойства обусловлены различными видами дефектов кристаллической решетки и поверхностными свойствами порошков.

Высокотемпературный электрохимический синтез из ионных расплавов [1] удовлетворяет этим требованиям. Возможность осуществления совместного электровосстановления диоксида углерода, карбонат-иона и различных электрохимически активных форм вольфрама [2] положена в основу двух вариантов синтеза: галогенидно-оксидные расплавы под избыточным давлением углекислого газа [3] и оксидные карбонатсодержащие расплавы [4].

Конструкция электролизера позволяла проводить электролиз при температурах 973–1073 К под избыточным давлением CO_2 до $20 \cdot 10^5$ Па. Изменение избыточного давления влияет на фазовый состав продукта электролиза (табл. 1). Наиболее технологичными для ВЭС являются составы электролита II и IV. Удельная поверхность и размеры частиц 4–8 $\text{м}^2/\text{г}$ и 2–7 $\mu\text{м}$, соответственно, в зависимости от плотности тока.

Низкая растворимость CO_2 в галогенидно-оксидных расплавах ограничивает низкие плотности тока (до (1–2) $10 \text{ А}/\text{см}^2$) и минимальные размеры частиц 2 $\mu\text{м}$. Уменьшение размера частиц и увеличение плотности тока возможно в оксидных карбонатсодержащих расплавах. В подобных расплавах фазовый состав продукта зависит от концентрации карбоната (табл. 2). Удельная поверхность порошков 10–20 $\text{м}^2/\text{г}$. Средний размер зерна $d_{50} = 0,73\text{--}1,15 \mu\text{м}$.

Полученные порошки обладают высокой каталитической активностью в химических и электрохимических реакциях окисления СО и электролиза воды. При малых плотностях тока они наиболее близки к платине по сравнению с другими катализаторами неплатиновой группы и на порядок превосходят существующие промышленные образцы.

Литература.

1. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Успехи химии, 1995, т.64, № 2, с.133–141.

2. Шаповал В. И., Малышев В. В., Новоселова И. А., Кушхов Х. Б., Соловьев В. В. Укр. хим. журн., 1994, т. 60, N 7, с. 37-47.
3. Шаповал В. И., Малышев В. В., Новоселова И. А., Кушхов Х. Б. Журнал прикладной химии, 1994, т. 67, N 6, с. 928-934.
4. Малышев В. В., Новоселова И. А., Шаповал В. И. В сб.: Карбиды и материалы на их основе, Киев, 1995, с. 50-57.

Таблица 1. Фазовый состав катодного продукта, полученного электролизом галогенид-вольфраматных расплавов на основе $KCl-NaCl$.

P(CO ₂), Па 10 ⁵	Фазовый состав продукта, полученного из электролитов			
		Na ₂ WO ₄ (3 моль.%) - MgCl ₂ (6 моль.%) V - 2,4 В	Na ₂ WO ₄ (5 моль.%) - NaPO ₃ (0,75 моль.%) V - 2,5 В	NaF (1 моль.%) - WO ₃ (3 моль.%) V - 1,9 В
0	W+MgO+MgWO ₄	W	W	W
5,0	W+W ₂ C	W+W ₂ C	W+W ₂ C+WC	W+W ₂ C
10,0	W ₂ C+WC	W ₂ C+WC	WC+W ₂ C	WC+W ₂ C
15,0	WC+W ₂ C	WC+W ₂ C	WC+W ₂ C	WC+W ₂ C
17,0	WC	WC	WC	WC

Таблица 2. Фазовый состав продуктов электролиза системы Na₂WO₄-Li₂WO₄ (40 моль.%) - Li₂CO₃.

Концентрация	моль. %	Потенциал, В	Фазовый состав
0		1,9	W
1,0		1,9	W, W ₂ C
2,5		1,9	W, W ₂ C
5,0		1,85	W ₂ C, WC
10,0		1,8	WC, W ₂ C
15,0		1,8	WC

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ СЕРЕБРА И МЕДИ

С. В. Матвейчук*, В. Н. Макагун*, Г. А. Браницкой**,

В. Г. Потапов***, Е. Ю. Батян**

* Институт физико-органической химии АНБ, г. Минск

** НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск

*** АО "АКРОН", г. Новгород

Оксидные керамические материалы, содержащие малые металлические частицы, представляют значительный интерес как катализаторы различных процессов, а также могут быть использованы в составе чувствительных элементов газовых сенсоров. В значительной мере их свойства определяются дисперсностью металлической фазы и ее стойкостью к спеканию в условиях воздействия высоких температур и реакционной среды. Очевидно, что эти свойства будут зависеть от характера взаимодействия между металлом и керамической матрицей как при приготовлении катализаторов, так и в процессе их эксплуатации. Более того, создавая искусственно условия для более полного взаимодействия компонентов на промежуточных стадиях, можно ожидать возникновения новых свойств систем. Возможности традиционного способа введения металла - пропиткой уже сформированной керамической матрицы солью металла с последующим ее разложением - достаточно ограничены. В этом плане более перспективно совмещение стадий формирования керамической матрицы и дисперсной металлической фазы.

В докладе обсуждаются химические и фазовые превращения, происходящие при формировании содержащей серебро или медь алмосиликатной керамики, предназначенной для применения в процессе парциального окисления метанола.

Образцы готовились смешением порошкообразных AgNO_3 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и кремниевой кислоты с последующим формированием гранул катализатора во влажном состоянии, сушкой и прокаливанием до образования механически прочной керамики.

Методами ДТА и РФА показано, что образующийся в процессе термообработки аморфный метакаолин стабилизируется ионами серебра, так что с увеличением концентрации Ag до 20% процесс последующего

образования муллита и кристобалита оказывается либо заторможенным, либо не протекает вовсе. Оцененное из EXAFS-спектров расстояние Ag-O меньше соответствующего в известных кислородных соединениях серебра и близко к расстоянию Al-O при октаэдрическом окружении ионов Al в муллитоподобной керамике, что может быть следствием стабилизации изолированных ионов Ag⁺ в кислородном окружении алмосиликатной структуры.

Косвенным подтверждением включения Ag⁺ в структуру метакаолина является рост содержания муллита при восстановлении ионов Ag⁺ водородом или при УФ-облучении даже при комнатной температуре, поскольку стабильность образующейся структуры при этом нарушается.

При введении ионов меди, судя по данным ДТА и РФА, начало муллитообразования сдвигается в более низкотемпературную область (850–950°С вместо 950–1050°С), а образующаяся структура Cu²⁺-метакаолин более стабильна, причем при ее термическом распаде возникает α-кристобалит, а при восстановлении – β-кристобалит, а не только α-кристобалит как в случае с серебром.

Из ЭПР-спектров следует, что медь в прокаленных образцах находится как в виде изолированных ионов, так и в виде агрегатов из 2, 3 и более обменно связанных ионов. Вывод о количестве ионов меди в агрегатах сделан на основании сравнения формы спектров ЭПР керамики с формой спектров ассоциированных комплексов меди в диэлектрических жидкостях с известным количеством атомов [1]. Входящая в состав агрегатов медь более склонна к восстановлению в мягких условиях по сравнению с изолированными ионами меди.

Полученные катализаторы с содержанием Ag 6% при испытаниях в лабораторных условиях сравнимы с пемзосеребряным (37%Ag): конверсия метанола достигает 93–95% при селективности 89–93%. На основании проведенных исследований были приготовлены две промышленные партии катализатора окисления метанола и испытаны на Новгородском АО "АКРОН". Показано, что на исследуемых катализаторах обеспечивается получение как товарного, так и высокометанольного формалина для производства карбамидоформальдегидных смол. Срок пробега составил 7-месяцев (3 месяца – регламентный срок).

1. Варакса Н. П., Макагун В. Н., Попов А. В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. вып. 5. С. 1363.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА
ГРАНУЛИРОВАННОГО SCR-КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

Махоткин А.Ф., Сухарников А.Е., Хайруллин Р.Г., Бирюков В.В.,
Шамсивалеев М.Г., Устимец А.А., Шкедов В.М., Поздеева А.Ф.

*Казанский инженерный центр "Новые технологии" при Казанском
государственном технологическом университете, г. Казань
Производственное объединение энергетики и электрификации
Республики Татарстан, г.Казань*

В настоящей работе исследовано влияние температуры и времени отжига на эффективность, удельную поверхность, фазовый состав, прочность, плотность гранулированного SCR-катализатора.

Катализатор на основе отходов тепловой электростанции формовался в виде гранул ($d=5$ мм, $h=6$ мм). После формования катализатор высушивался при температуре 18-25°C и относительной влажности 80-85% до остаточной влажности 2-4%. Затем его подвергали активации путем отжига при различных температурах и времени. Испытания проводили в кварцевом реакторе диаметром 35 мм и длиной 300 мм при следующих условиях: концентрация оксидов азота на входе в реактор 0,1% об., содержание кислорода в газе - 5% об., объемное соотношение аммиак/оксиды азота - 1,0, объемная скорость газа 8000 час⁻¹, температура газа 250-400°C, носитель газа - воздух. Катализатор загружали в реактор до высоты 70 мм. Содержание оксидов азота в отходящих газах до и после реактора определяли спектрометрически.

Исследования показали, что увеличение температуры отжига катализатора от 300 до 500°C приводит к увеличению его каталитической активности (рис.1) и предела прочности на сжатие (рис.2), а также сопровождается уменьшением плотности гранул (рис.2) при увеличении удельной поверхности. Повышение температуры отжига до 700°C приводит к

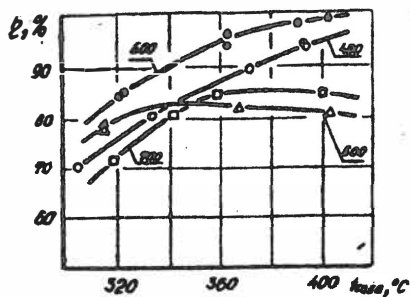


Рис. 1

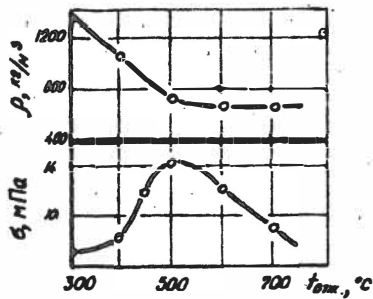


Рис. 2

снижению активности катализатора и его прочности. Плотность гранул при этом практически не изменяется.

По данным рентгенографического анализа, наибольшее содержание γ - Fe_2O_3 идентифицируется у образца, отожженного при температуре 500°C , а при температурах отжига 400 , 600 и 700°C катализаторная масса содержит меньшее количество этой фазы. Снижение активности катализатора, отожженного при 700°C (по данным РГА), сопровождается не только уменьшением содержания в катализаторной массе γ -оксида железа, но и выделением в самостоятельную фазу пентаоксида ванадия. Это является косвенным подтверждением того, что пентаоксид ванадия и оксиды других металлов (TiO_2 , NiO , Cr_2O_3 , CuO , ZnO), входящие в состав катализатора, отожженного при 500°C , находятся в высокодисперсном состоянии или образуют с γ - Fe_2O_3 твердые растворы, повышая стабильность γ - Fe_2O_3 при 500°C .

Экспериментальным путем найдено оптимальное время отжига катализатора - 2 часа при температуре 500°C . При увеличении времени отжига до 5 часов активность катализатора уменьшилась со 100% до 95%, прочность с 14 до 6 МПа.

Таким образом, найдены оптимальная температура (500°C) и время отжига (2 часа) для гранулированных катализаторов SCR-процесса, изготовленных из отходов тепловых электростанций, при которых достигается максимальная активность и прочность катализатора, а также удовлетворительная плотность.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРИРОВАНИЯ 3-ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА

А.В.Машкина и Н.Т.Кулишкин

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

В процессе гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида в тиолен-Г1- диоксид (эффективный экстрагент и растворитель) используют металлические палладиевые катализаторы. Активность и устойчивость этих катализаторов в жидкофазном гидрировании при $T \leq 25^\circ\text{C}$, $P = 0.1 - 5 \text{ МПа}$ в значительной мере определяются дисперсностью содержащегося в них металлического Pd. В настоящей работе исследована возможность регулирования дисперсности Pd в катализаторах путем изменения природы носителя и поверхностной концентрации Pd, а также состава пропиточного раствора и дополнительной химической обработки образцов перед восстановлением.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя раствором соединения палладия с последующим восстановлением водородом при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 30 ч и активацией воздухом. Удельную поверхность Pd определяли по адсорбции кислорода и методом отравления Pd диизоамилсульфидом в процессе гидрирования. Дисперсность рассчитывали на основе данных о хемосорбции кислорода, по уширению рентгеновских линий (РФА), по электронным микрофотографиям (ЭМ). Различные методы дали близкие величины, характеризующие дисперсность палладия.

Было установлено, что высокая дисперсность Pd при его большом содержании наблюдается на оксиде алюминия, алюмосиликате и активированном угле, а очень низкая - на цеолите и корунде. Дисперсность Pd растет с уменьшением его поверхностной концентрации независимо от того, что варьируется - величина поверхности носителя или содержание на нем Pd. Наименьшее изменение дисперсности Pd наблюдается при его нанесении на активированный уголь, на остальных носителях оно значительно больше (табл.1).

Дисперсность палладия зависит также от способа приготовления катализатора. Это показано на примере катализатора 5% Pd/Al₂O₃ (табл. 2). Дисперсность Pd в образцах, полученных с использованием солянокислого раствора PdCl₂, различается. При избытке HCl в растворе комплекс Pd²⁺

содержит только хлоридные лиганды, он прочно связан с поверхностью Al_2O_3 , относительно подвижен, что при термообработке приводит к образованию крупных агломератов Pd (№ 1).

Таблица 1.

Концентрация, г Pd/м ² к-ра	S _{уд.} , м ² /г Pd			
	активированный уголь	SiO ₂	Al ₂ O ₃	AlSi
20	165	90	300	270
30	190	80	280	256
50	170	70	220	220
100	175	45	130	180
160	165	30	100	110

Таблица 2.

Номер образца	S, м ² /г Pd	Размер частиц (нм)		
		хемосорбция O ₂	РФА	ЭМ
1	100	6.0	10.0	11
2	140	3.5	8.0	10
3	20	20	24	25
4	180	2.5	рентгеноаморф.	-
5	180	2.3	"-	-
6	210	2.0	"-	-

При соотношении $HCl : PdCl_2 = 1 : 1$ в состав комплексного палладиевого аниона входят также OH-группы, что способствует более прочному его связыванию с поверхностью Al_2O_3 , благодаря чему уменьшается кристаллизация Pd (№ 2). Но чрезмерно прочное связывание иона Pd^{2+} , например, при использовании комплекса $Pd(NH_3)_4Cl_2$ (№ 3), приводит к необходимости повышения температуры восстановления до 400°C, что способствует усилению кристаллизации и резкому снижению дисперсности Pd. В образцах, полученных пропиткой Al_2O_3 солянокислым раствором $PdCl_2$ и перед восстановлением водородом дополнительно обработанных KOH (№ 4), Na_2CO_3 (№ 5) или H_2S (№ 6) ион Pd^{2+} закрепляется на носителе в виде водонерастворимого оксида или сульфида Pd, что способствует увеличению дисперсности палладия.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА**

Молина С.Е., Щеглова С.Г., Мухина Л.П., Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П.

НИИ Химии СГУ, г.Саратов

В настоящее время в мире реализуется большое количество различных способов очистки отработанных газов с целью уменьшения загрязнения окружающей среды. Одним из наиболее эффективных и перспективных способов является метод каталитической очистки технологических газов и выхлопных газов автомобильного транспорта.

Вследствие большого разнообразия веществ, подлежащих нейтрализации, и необходимости одновременного и полного удаления их из газов, подбор каталитических систем, способных осуществлять эти процессы, весьма трудоемок.

Нами разработаны два типа катализаторов, позволяющих уменьшить содержание оксидов азота и углерода в выхлопных и технологических газах.

Оба катализатора являются металлическими, что обеспечивает их высокую теплопроводность.

Катализаторы представляют собой металлические носители пластинчатого типа с композитным покрытием и металлические таблетки, пропитанные водными растворами соответствующих солей.

Для изготовления катализаторов на металлических подложках был использован метод диффузионного нанесения алюминия (алитирование) на поверхность металлических пластин с последующей обработкой поверхности сплавного слоя. Метод диффузионного сплавления позволяет получить наиболее прочно связанные с металлом-основой покрытия. Выбор алюминия в качестве наносимого материала вызван легкостью его сплавления с железом и никелем исходного материала и окисления кислородом воздуха.

Подложкой служил промышленный пористый материал ФНС-5 следующего состава: железо - 67,3%, хром - 16,7%, никель-16,6%. Методика приготовления катализатора включала в себя 4 стадии: 1) алитирование, 2) окислительный отжиг в токе воздуха при 600-700⁰С для создания оксидной пленки, 3) пропитка в солях активных металлов, 4) восстановительный отжиг в токе водорода при 350⁰С.

Эти катализаторы обеспечивали следующие степени превращения: CO - от 40 до 100% в интервале температур 350-600°C при содержании компонента в газовой смеси 1,7-2,1 об.%; NO_x - от 50 до 100% в том же интервале температур при содержании компонента в газовой смеси 1,3-1,5 об.%. Объемные скорости подачи газовой смеси составляли 1000-2000 ч⁻¹.

В основу приготовления металлических таблеток была положена методика, позволяющая получать образцы с заданной пористостью, для чего в состав исходной шихты, состоящей из порошкового никеля и оксида алюминия, вводился порообразователь - двууглекислый аммоний, который впоследствии разлагался с образованием газовой фазы.

Методика приготовления катализатора включала в себя 5 стадий: 1) приготовление исходной шихты; 2) прессование образцов заданной формы; 3) восстановительный отжиг в токе водорода при 650°C; 4) пропитка водными растворами солей активных металлов (Ni, Cu, Cr); 5) окислительный отжиг в токе воздуха при 350°C.

Данные, полученные в присутствии этих катализаторов, показывают, что алюмо-никель-медный катализатор обеспечивает 100% степень превращения CO в интервале температур 350-600°C, в отношении оксидов азота он проявляет несколько меньшую активность ($X_{NO_x} \sim 70\%$ при 450°C, в интервале 500-600°C $X_{NO_x} \sim 100\%$). Максимальной же активностью в реакции восстановления оксидов азота обладает алюмо-никель-хромовый катализатор, обеспечивающий 90% степень превращения NO_x уже при температуре 400°C как в избытке CO в системе (соотношение CO/NO-1,5), так и при недостатке последнего (CO/NO~0,5) при температурах 450-600°C $X_{NO_x} = 100\%$. Степень превращения CO при этом составляла 100% во всем исследованном интервале температур.

При этом было показано, что активность обоих исследованных катализаторов не уступает активности модифицированного платиной металлоцементного контакта НКО-2-3.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ БЕЗОТХОДНЫХ, ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.

Молчанов В.В., Буянов Р.А., Гойдин В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Основной задачей любой химической технологии является реализация реакционной способности реагирующих веществ в процессе получения целевого продукта. Среди таких способов традиционными можно считать повышение температуры, давления, перевод реагирующих веществ в растворы, интенсивное перемешивание и некоторые другие. Хорошо известно, что механохимическая активация (МХА) позволяет практически одновременно решать все эти технологические задачи.

В данной работе нами сделана попытка показать возможности метода МХА для замены экологически вредных технологий на безотходные, а также для снижения потребления энергии.

МХА позволяет синтезировать неизвестные ранее соединения, являющиеся перспективными каталитическими системами, либо их предшественниками. Так, с применением метода "механического сплавления" были синтезированы неизвестные ранее гидриды Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 , Mg_3CoH_5 , которые проявляют исключительно высокую селективность в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефиновые. Были синтезированы таким методом и известные гидриды, которые проявляют высокую активность и селективность при гидрировании ряда функциональных групп в органических соединениях.

С применением МХА синтезированы новые соединения в системе $V_2O_5-MoO_3$. Использование их в качестве исходного сырья позволило разработать безотходную технологию синтеза гетерополикислотных катализаторов на основе кислот состава $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$. Для некоторых ГПК оказался возможным твердофазный синтез. Предлагаемый способ синтеза достаточно универсален и может применяться для получения других ГПК и их солей. Кроме описанных выше, нами получены ГПК с кремнием, алюминием и железом в качестве гетероатомов, и с молибденом, вольфрамом и ванадием в качестве лигандных атомов. Разработанные методы синтеза имеют целый ряд преимуществ по сравнению с существующими. Примером замены метода осаждения на безотходный является разработанный нами метод получения никелевых катализаторов разложения метана на водород и углеродный материал. Необходимым условием эффективности таких катализаторов является получение частиц металла или сплава с размерами не более 50 нм и предотвращение спекания частиц металла или сплава. Для этого мы использовали МХА смеси оксидов и

соединений со слоистой структурой: гидроксиды магния и алюминия, графит, что позволило получить высокоэффективные катализаторы разложения метана. В отличие от катализаторов, полученных методом осаждения, они способны работать длительное время без дезактивации при более высоких температурах, что делает возможным выделение водорода из реакционной смеси. Образующийся при этом углеродный материал может быть использован в качестве сорбента, носителя для катализаторов и собственно катализаторов.

МХА может быть использована для модифицирования свойств носителей. На примере оксидов цинка, титана, алюминия и цинкалюминиевой шпинели показано, что МХА этих носителей приводит к повышению сорбционной способности в отношении солей никеля. Хлорид никеля, нанесенный на механохимически активированные носители, восстанавливается водородом при температурах на 200-300 К ниже, чем на исходных носителях. Наблюдается изменение каталитических свойств никеля, нанесенного на активированные носители, в реакции гидрирования этилена.

Обобщая имеющиеся у нас результаты, мы считаем, что механохимический синтез может быть осуществлен в случае близости кристаллических структур взаимодействующих соединений и при образовании псевдорасплавов, когда интенсивность перемешивания доводит подвижность микскул одного из реагирующих веществ до уровня подвижности в расплаве. В других случаях непосредственный синтез неосуществим, и применение МХА лишь облегчает взаимодействие при последующих операциях: термообработка, гидратация, процессы старения и т.п. за счет интенсификации процессов массопереноса и повышения реакционной способности. Широкие возможности МХА открывает для модифицирования различных эксплуатационных свойств катализаторов и носителей: каталитическая активность, селективность, прочность, сорбционная емкость и т.п.

Приведенные данные показывают, что применение методов механохимии для приготовления катализаторов имеет несомненное преимущество перед традиционными методами, выражающееся в возможности создания безотходных, энергосберегающих технологий. МХА может быть также использована в качестве инструмента для изучения закономерностей приготовления катализаторов. Так, например, полученные нами данные о влиянии МХА носителей на свойства нанесенных металлов заставляют иначе подходить к описанию природы этих катализаторов и закономерностей их формирования. Мы рассматриваем данную работу как начало разработки научных основ применения методов механохимии для приготовления катализаторов и носителей. Накопленный к настоящему времени материал позволяет предсказать эффективность применения МХА для приготовления определенных каталитических систем.

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА И СЕРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МЕДСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

М.В.Никешина, Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков

Ивановская Государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

Активным компонентом медьсодержащих катализаторов является твердый раствор оксидов меди и цинка. Каталитическая активность таких систем определяется количеством ионов меди растворенных в оксиде цинка [1]. Снижение активности может быть вызвано примесями, находящимися в сырье, используемом для приготовления катализаторной массы [2].

На примере медьсодержащего катализатора марки К-СО исследовано влияние примесей хлорид- и сульфид-ионов на стабильность, активность, фазовый состав, энтальпию образования CuO-ZnO твердых растворов, на процесс восстановления водородом катализатора К-СО.

Влияние кислотных примесей на устойчивость активного компонента исследовано на катализаторе, в который предварительно были введены ионы хлора и серы, их содержание в образцах изменялось в интервале от 0.1 до 1 мас. %.

Изучена методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа динамика фазовых превращений медь-цинковых систем при прокаливании и восстановлении. Рентгенофазовым анализом показано, что введение в катализатор соединений хлора и серы вызывает распад твердого раствора и образование как индивидуальных фаз оксидов меди и цинка, так и шпинелей. Рентгеноструктурный анализ указывает на изменение размера кристаллитов и микродеформаций образующихся фаз. Установлено, что хлорид-ионы разрушают активный компонент медьсодержащих систем с большей скоростью, чем сульфид-ионы. Из данных термодимических исследований (калориметрического и дериватографического анализов) следует, что под действием введенных кислотных примесей наблюдается разрушение метастабильного твердого раствора меди в оксиде цинка. Обнаружено влияние анионов хлора и серы на энтальпию образования соосажденных медьсодержащих оксидных систем.

С целью изучения каталитических свойств поверхности исследована кинетика восстановления дезактивированной оксидной системы водородом. Показано, что под влиянием названных анионов снижается скорость и степень

восстановления катализатора. Анализ температурной зависимости скорости восстановления указывает на рост энергии активации зародышеобразования и предэкспоненциального множителя. Обнаружено, что введение в катализаторную массу хлорид- и сульфид-ионов вызывает с одной стороны - увеличение концентрации центров зародышеобразования, а с другой - усиление прочности межатомных связей. Изучены и сопоставлены каталитические свойства чистых и отравленных каталитических систем в реакции окисления водорода. Наибольшее снижение скорости процесса наблюдается у катализаторов, отравленных соединениями хлора.

Литература.

1. Природа каталитически-активных центров медьсодержащих катализаторов конверсии СО водяным паром / Юрьева Т.М., Давыдов Ф.Ф., Чигрина В.А. и др.// в сб.: Вопросы кинетики и катализа. - Иваново: ИХТИ, 1978 - С.126-132.
2. Дзисько В.А. и др. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. - Новосибирск: Наука, 1973 - 380с.

Влияние модификаторов на электронное состояние и активность алюмопалладиевых катализаторов

А.Н.Пестряков, А.А.Давыдов, П.Г.Цырульников

Томская государственная архитектурно-строительная академия

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

Нанесенные палладиевые катализаторы широко используются в процессах глубокого окисления органических веществ. С целью повышения активности катализатора и снижения содержания драгметалла часто применяются смешанные Pd-оксидные нанесенные системы различного состава. Изучение влияния оксидных добавок на электронное состояние палладия в сопоставлении с изменением его каталитических свойств представляет большой интерес для выяснения природы активных центров палладиевых катализаторов.

Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО исследовано влияние добавок оксидов лантана и церия (5 мас.%) на электронное состояние катализатора 0,5 мас.% Pd / γ -Al₂O₃. Каталитические характеристики модифицированных палладиевых образцов изучены в процессе глубокого окисления пентана на проточно-циркуляционной установке.

В ИК-спектрах СО, адсорбированного на немодифицированном образце, подвергавшемся окислительно-восстановительным обработкам в Н₂ и О₂, наблюдаются полосы поглощения (п.п.) СО при 2150, 2120, 2090, 2060 и 1935 см⁻¹, соответствующие карбонильным комплексам ионных (2150, 2120 см⁻¹) и атомарных (низкочастотные сигналы) состояний палладия. Введение СеО₂ в катализатор приводит к значительному повышению интенсивности п.п. ионных карбонильных комплексов. Частично это объясняется увеличением дисперсности палладия на модифицированном носителе, т.к. появление на поверхности носителя большого числа новых центров сильного взаимодействия металл-носитель (Ce³⁺, Ce⁴⁺, La³⁺) способствует более равномерному распределению металла по поверхности при его последующем нанесении. Однако высокая интенсивность п.п. СО при 2150 и 2120 см⁻¹ в спектрах модифицированных церием образца, а также их большая стабильность при восстановительных обработках по сравнению с немодифицированным катализатором позволяет говорить о стабилизирующем влиянии добавок СеО₂ на ионные состояния палладия. Ранее аналогичный эффект мы наблюда-

дали при изучении модифицированных церием медных и серебряных нанесенных катализаторов.

Добавки La_2O_3 в катализатор приводят к низкочастотному сдвигу п.п. ионных карбонильных комплексов (2140 и 2110 см^{-1}) и уменьшению их интенсивности в спектрах адсорбированного CO (несмотря на повышение дисперсности металла). Это говорит о снижении эффективного заряда ионов палладия в результате электронодонорного взаимодействия с модификатором, аналогично отмеченному нами ранее влиянию La_2O_3 на ионы Ag^+ и Cu^+ .

Рентгенофазовый анализ не отметил образования каких-либо соединений, обусловленных химическим взаимодействием модификаторов с носителем или палладием при невысоких температурах прокалики катализаторов (ниже 500°C) во время приготовления, окислительно-восстановительных термообработок и каталитических экспериментов.

Каталитические испытания показали, что активность образца Pd-La в процессе глубокого окисления пентана в 2-3 раза превышает показатели немодифицированного катализатора и образца Pd-Ce . Наблюдаемый эффект нельзя объяснить проявлением собственных каталитических свойств модификаторов, т.к. активности носителей (без Pd), модифицированных оксидами La и Ce , примерно одинаковы. Различия в дисперсности палладия на поверхности этих образцов также не столь значительны. Таким образом, сопоставляя результаты спектроскопических и каталитических исследований, можно предположить, что изменение УКА палладиевых катализаторов обусловлено в значительной степени влиянием модификаторов на электронное состояние нанесенного палладия.

Считается общепризнанным, что окисление палладия до состояния Pd^{2+} (PdO) снижает его каталитическую активность в реакциях глубокого окисления углеводородов. С этим же связывают уменьшение УКА высокодисперсных частиц металла. Поэтому представляется вероятным, что именно электронодонорное влияние оксида лантана, приводящее к снижению эффективного заряда ионов Pd и способствующее их восстановлению, является основной причиной промотирующего действия добавок La_2O_3 . Оксид церия, стабилизируя окисленное состояние палладия, вызывает снижение УКА модифицированного катализатора.

МЕТОД СВС В ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Г.Н.Пирогова, Н.М.Панич, Р.И.Коростелева, Ю.В.Тюркин, Ю.В.Воронин

Институт физической химии РАН, г.Москва

В данной работе в качестве катализаторов дожигания СО и органических веществ предложены сложные оксиды со шпинельной структурой типа MCr_2O_4 , которые были получены традиционным химическим методом и в режиме горения методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез).

СВС-метод основан на сильном экзотермическом взаимодействии порошкообразных компонентов в смеси без применения внешнего нагрева [1]. Общая схема синтеза такова: из порошков соответствующих реагентов готовили смесь в соотношении, необходимом для формирования требуемого продукта. В качестве горючего использовали порошкообразный металлический Al. Исходными компонентами служили оксиды, гидроксиды, карбонаты. Специальная печь позволяла проводить экзотермическую реакцию при высоких температурах разогрева.

В процессе синтеза варьировали состав исходной смеси, что приводило к изменению температуры горения $T_{гор.}$, развивающейся при СВС, и изменению состава конечного продукта. Схематично состав полученного СВС-продукта можно представить как $Co(Cr_xAl_{(1-x)})_2O_4$.

Фазовый состав определяли рентгенографически, за формированием шпинельной структуры следили с помощью ИК-спектроскопии, удельную поверхность определяли методом БЭТ. Испытания катализаторов проведены на установке КЛ-1 в проточном режиме на примере окисления СО и паров этилбензола (ЭБ).

Изучение большого количества СВС-образцов позволило установить следующие особенности, характеризующие полученные препараты:

1. Активность катализаторов зависит от условий синтеза. Катализаторы, полученные при $\sim 1500-2000^\circ C$, имеют более низкую активность, что можно объяснить, главным образом, их низкой удельной поверхностью ($0,01-0,1 \text{ м}^2/\text{г}$). Температура полного окисления СО (T_{CO}) равна $280-320^\circ C$, а для ЭБ $T_{ЭБ} \gg 350^\circ C$.

В условиях низкотемпературного синтеза ($\sim 950-1300^\circ C$) формировались СВС-образцы с $S_{уд.} \approx 1-5 \text{ м}^2/\text{г}$. Катализаторы имеют более высокую активность ($160-240^\circ C$) в реакции окисления СО и в реакции окисления паров ЭБ ($260-300^\circ C$).

2. Изменение состава исходной смеси приводит к синтезу шпинелей с разным содержанием Al и Cr. С ростом x (от 0 до 1) увеличивается содержание CoCr_2O_4 и уменьшается содержание CoAl_2O_4 . Параметры решеток соответствуют литературным данным для этих шпинелей. Рост каталитической активности можно связать с ослаблением связи $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}$ в шпинели и увеличением подвижности кислорода. Аналогичные изменения активности мы наблюдали в [2] для образцов, полученных химическим методом. Промежуточному значению x соответствует образование шпинелей смешанного состава $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$. В СВС-образцах присутствуют в небольших количествах непрореагировавшие оксиды.

3. Каждому значению x соответствовало определенное содержание металлического Al в исходной смеси, что позволило осуществить синтез в условиях низкой температуры. $T_{\text{гор}}$ уменьшали от 1200 до $\sim 1050^\circ\text{C}$. При этом T_{CO} падает до 160°C , а $T_{\text{ЭБ}}$ - до 260°C .

Сплавление исходной смеси в отсутствие металлического Al при 1000°C в течение 3 часов приводит к появлению фазы шпинели с $a = 0,833$ нм. Полное дожигание CO и ЭБ идет при 220°C и 320°C .

4. CoCr_2O_4 , полученная химическим методом, имела более высокую поверхность $14,3$ м²/г. $T_{\text{CO}} \approx 160^\circ\text{C}$, $T_{\text{ЭБ}} \approx 260^\circ\text{C}$. Для CoAl_2O_4 $S_{\text{уд.}} \sim 30$ м²/г, $T_{\text{CO}} = 180^\circ\text{C}$, $T_{\text{ЭБ}} = 280^\circ\text{C}$.

5. Сложнооксидные катализаторы, полученные методом СВС, имеют высокую механическую прочность, стабильны в работе, их активность не меняется в течение длительного времени.

6. СВС-катализаторы были испытаны при окислении паров растворителей, образующихся при сушке суспензий и лаков, применяемых на лакокрасочном и кабельном заводах. В лабораторных условиях проходит полное дожигание паров до безвредных продуктов в температурном интервале, отвечающем технологическим требованиям производства. Таким образом, СВС-катализаторы можно рекомендовать для промышленного применения.

Литература

1. А.Г.Мержанов, М.Д.Нерсисян, Журн.ВХО, 1990, т.35, N 6, с.700
2. Г.Н.Пирогова, Н.М.Панич, Р.И.Коростелева, Ю.В.Тюркин, Ю.В.Воронин, Изв.АН. Сер.химич., 1994, N10, с.1730

КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Плётнев, С.В. Плётнёва, Л.Г. Зубанова, Ю.А. Тетерин, К.Н. Иванов

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
Россия*

Институт атомной энергии им. Курчатова, г. Москва, Россия

В последние годы поиску новых нетривиальных материалов и методов получения катализаторов уделяется большое внимание. Особую роль среди новых типов катализаторов занимают системы с ультрадисперсной структурой.

Нами разработаны катализаторы, содержащие ультрадисперсные порошки (УДП) меди, железа, молибдена, никеля на носителе - оксиде алюминия.

Ультрадисперсные порошки металлов получали различными методами - УДП молибдена и меди изготавливались методом плазменной переконденсации (по схеме: предварительное диспергирование - испарение в потоке низкотемпературной плазмы - конденсация паров в реакторе); УДП железа и никеля получали электровзрывом проводников. Размеры ультрадисперсных частиц металлов имели следующие значения (соответственно для молибдена, меди, железа и никеля): 150-200, 100-200, 60-100, 200-300 Å.

Катализаторы приготавливались методом ультразвукового смешения ультрадисперсных порошков металлов с носителем - оксидом алюминия.

Были приготовлены и испытаны моно- и бикомпонентные композиции, содержащие либо только железо, молибден или никель, либо сочетания металлов: железо-медь, медь-молибден, железо-молибден, медь-никель с различными концентрациями компонентов.

Активность катализаторов исследовалась в превращениях предельных и непредельных углеводородов состава C_4C_{10} и алкилбензолов, а также в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что катализаторы, содержащие УДП Fe, УДП Mo, УДП Fe-Mo, являются полифункциональными и в их присутствии протекают реакции гидрокрекинга, изомеризации и циклизации парафинов C_6-C_{10} .

Установлено влияние природы металла, его концентрации, способа активации на активность и селективность в различных направлениях превращений углеводородов.

Активность Fe-Mo катализаторов исследована в реакции окислительного дегидрирования этилбензола и изопропилбензола. Установлены оптимальные условия синтеза стирола. При 500°C селективность образования стирола составила 60-82% на катализаторе, содержащем Fe-Mo на оксиде алюминия, при конверсии этил-бензола 82%.

Катализаторы, содержащие УДП меди и железа, испытаны в процессах очистки промышленных газовых выбросов от монооксида углерода. Установлено, что при содержании СО в выбросных газах от 0,5 до 10%об. степень превращения (окисления) СО составляет 60 - 90% при температурах в интервале 80 - 120°С. При температурах выше 120°С достигается полное окисление СО.

Образцы катализаторов Fe-Cu и Fe-Mo до и после работы исследованы методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Обнаружено, что на поверхности свежеприготовленного образца Fe-Mo железо присутствует в виде FeO, а после проведения реакции степень окисления железа возрастает и на поверхности образца появляется Fe₂O₃; также в процессе работы Fe-Mo катализатора увеличивается степень окисления Mo. В Fe-Cu катализаторе происходит увеличение степени окисления меди и в процессе реакции на поверхности образца стабилизируется CuO. Результаты количественного анализа поверхности образцов показывают, что в результате реакции атомный состав поверхности Fe-Mo катализатора изменяется слабо, в то время как в Fe-Cu катализаторе в результате реакции происходит заметное обогащение поверхности атомами меди.

Проведены рентгенофазовый и ИК-спектрометрический анализы образцов Fe-Mo и Fe-Cu катализаторов - свежеприготовленных и после опытов. Результаты этих анализов показывают, что при активации и воздействии реакционной среды происходит аморфизация образцов.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения ультрадисперсных металлов в каталитических превращениях и в экологическом катализе.

РАЗРАБОТКА ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ВЫХЛОПНЫХ КИСЛЫХ
ГАЗОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ

В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Т.В. Сазанова, С.П. Кочетков*

Ивановская государственная химико-технологическая академия: г. Иваново, Россия

** АООТ "Воскресенский НИУиФ", г. Воскресенск, Россия*

Для очистки выхлопных кислых газов в настоящее время используются, как правило, абсорбционные методы очистки. Глубина очистки в этих методах лимитируется термодинамикой процесса, в частности, парциальным давлением извлекаемых из газа компонентов над раствором. Особенно это актуально в процессе очистки выхлопных газов при получении суперфосфорной кислоты (СФК), где равновесная концентрация фтора над раствором кремнефтористой кислоты довольно значительна. Одним из перспективных направлений преодоления трудностей, возникающих при санитарной очистке газов как от фтористых соединений, так и от других газов, имеющих кислую реакцию, является использование твердых сорбентов. Для этих целей хорошо зарекомендовали себя сорбенты на основе активного оксида алюминия. Однако, сырье для их получения достаточно дорого и дефицитно.

В качестве сырья для приготовления поглотителей нами предложена известь. Этот выбор не случаен: соединения кальция обладают высокой химической активностью и в тоже время дешевы и доступны (на предприятиях известь используется в процессах водоподготовки). Гранулы сорбента готовили по традиционной технологии: измельчение исходного сырья, приготовление формовочной массы с использованием водных растворов полимеров, экструзия и сушка гранул.

Согласно данным рентгено-фазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализов исходная известь содержит ~60 мас.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (портландит), ~35 мас.% CaCO_3 (кальцит), остальное CaO . После измельчения в ролико-кольцевой вибромельнице (энергонапряженность 5.4 кВт/кг) на рентгено- и термограммах обработанного порошка обнаружено увеличение содержания кальцита до ~90 мас.%, в то время как портландит практически полностью исчезает. Это является результатом протекания механохимической реакции разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующей карбонизацией оксида углекислым газом воздуха. Отметим, что при активации чистого портландита подобного явления не обнаружено.

Для повышения прочности гранул сорбента и улучшения его пористой структуры нами предложено вводить $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргиллит). Поскольку гидроксид алюминия также нуждается в предварительном диспергировании, то

измельчение извести и гидрагиллита проводили совместно. Обнаружено, что при совместной механической обработке в системе, согласно данным РФА и ТГА, образуются алюмогидрокарбонаты (ввиду сложности фазового состава точная идентификация затруднена). Исследования структурно-механических свойств формовочных масс показали, что с увеличением содержания $Al(OH)_3$ индукционный период, определенный по зависимостям "пластическая прочность время", уменьшается, а механическая прочность гранул растет (таблица).

Таблица

Характеристики сорбентов на основе соединений кальция

Содержание $Al(OH)_3$, мас.%	Индукционный период, мин.	Механическая прочность, МПа	Пористость, об.%	Степень насыщения, %
--	> 120	3.7	45	35
10	> 120	8.3	52	28
20	35	12.9	54	25
30	25	10.1	60	23
50	5	11.1	56	19

Оценка поглощающей способности сорбентов была проведена на лабораторной установке (состав газа: SO_2 1 об.%, остальное воздух; объемная скорость: 10 ч^{-1} ; температура: 400°C ; время: 1 час). Установлено, что увеличение содержания $Al(OH)_3$ снижает поглощающую способность, которую определяли по степени насыщения сорбента (отношение поглощенного SO_2 к теоретически возможному). Оптимальным содержанием гидрагиллита считаем ~20 мас.%, что обеспечивает достаточную механическую прочность и поглощающую способность.

Предложенный поглотитель был испытан в опытном цехе производства СФК АООТ "Воскресенский НИУиФ". Гранулы были загружены в адсорбер очистки выхлопных газов. РФА отработанного поглотителя показал, что на рентгенограмме присутствуют интенсивные пики $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Кроме того, обнаружены новые рефлексы, точную идентификацию которых провести не удалось. Эти рефлексы мы связываем с образованием соединений фтора и кремния, которые содержатся в отходящих газах.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА
И АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

И. В. Саблукова, С. А. Борисенкова, А. М. Мазгаров,
Е. З. Голосман

АО ВНИИОС НК, г. Новокуйбышевск; МГУ им. М. В. Ломоносова,
г. Москва; АО ВНИИУС, г. Казань; АО НИАП, г. Новомосковск

В последние годы проводятся интенсивные фундаментальные и прикладные исследования в области катализа на фталоцианиновых комплексах. Это объясняется уникальными физико-химическими свойствами этих соединений, их способностью ускорять реакции в мягких условиях, высокими химической и термической стабильностью.

Нами разработаны новые гетерогенные бифункциональные катализаторы для окисления меркаптанов на основе фталоцианиновых комплексов кобальта и алюминатов кальция, используемых в качестве носителя.

Катализаторы получали адсорбцией фталоцианиновых комплексов кобальта из растворов на поверхность алюминатов.

Исследовано влияние различных факторов, влияющих на процесс адсорбции и структуру образующегося адсорбционного слоя от которой, как известно, существенно зависит активность катализатора.

Установлено, что на поверхности алюминатов кальция формируется адсорбционный слой фталоцианинового комплекса, включающий как мономерную, так и ассоциированную формы.

Показано, что с увеличением поверхности алюминатов кальция возрастает вклад мономерной формы в структуре адсорбционного слоя, а следовательно, и активность катализаторов.

Определено, что на формирование структуры адсорбционного слоя существенное влияние оказывает степень агрегации комплекса в растворе.

Установлено, что при адсорбции из нейтральных водных растворов, содержащих фталоцианиновый комплекс в сильно ассоциированной форме, адсорбционный слой на поверхности носителя состоит из значительно больших по размерам ассоциатов, чем

при адсорбции из водно-щелочного раствора, а следовательно, относительная доля молекул, участвующих в катализе, для таких образцов существенно меньше.

На основании проведенного исследования подобраны условия для формирования на поверхности носителя адсорбционного слоя фталоцианинового комплекса, характеризующегося существенным вкладом мономерной формы.

Изучены корреляционные зависимости активности катализаторов от содержания фталоцианинового комплекса на поверхности алуминатов.

Получен фталоцианиновый катализатор с максимальным вкладом мономерной формы в структуре адсорбционного слоя и оптимальным содержанием фталоцианинового комплекса на поверхности алумината кальция, который рекомендован для процесса демеркаптанизации нефтепродуктов.

СД-51

ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сабдукова И.В.* , Голосман Е.З. , Стрельчик Б.С.* ,
Нечуговский А.И.

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)
г. Новомосковск

*Всероссийский научно-исследовательский институт органического
синтеза (ВНИОС)

г. Новокуйбышевск

Разработана серия новых цементсодержащих катализаторов не содержащих металлов платиновой группы на основе оксидов переходных металлов для процесса каталитической очистки газовых промышленных выбросов от ароматических углеводородов.

Проведенные исследования в вышеуказанных процессах показали перспективность использования $CuZnAlMn$ системы.

Способ получения такой системы путем соосаждения совместного $CuZnAlMn$ раствора азотнокислых солей содой был отвергнут из-за необходимости утилизации $NaNO_3$, большого количества промывных и сточных вод. Попытка приготовления такой системы путем получения тройной $CuZnMn$ соли аммиачно-карбонатным способом с последующим введением Al гетерогенным ионным обменом не удалась, так как Mn не образует аммиачных комплексов в водных растворах. Попытка ввести Mn к $CuZnAl$ системе, полученной гетерогенным ионным обменом путем пропитки в азотнокислой соли Mn не удалась, так как гранулы в азотнокислом растворе Mn просто разваливались. Катализатор, пригодный для промышленного использования, реализующий такую систему получен на основе технологии гетерогенного ионного обмена между медицинковым гидрокарбонатом и гидрокарбонатом Mn , обладающими свойствами неорганических ионообменников (анионообменников) и раствором алюмината кальция (высокоглиноземистого цемента). Причем гетерогенный ионный обмен протекает в сформированной предварительно грануле катализатора (соломка, таблетка, шарики, кольцо и др.) и сопровождается дополнительно к процессу обмена еще и набором прочности гранулы. Таким образом получают $CuZnAl$ и $MnAl$ системы, а координация между $CuZnAl$ и Mn достигается на стадии прокаливании за счет диффузионной

миграции атомов Mn .

Найдены оптимальные условия для формирования гранул путем экструдирования с применением ПАВ. Определены ПАВ не снижающие активность катализаторов, их концентрацию, соотношение жидкость/твердое. Найдены оптимальные условия предварительного уплотнения, таблетирования шихты, соотношение пыль:крошка, величина засыпки, прочность гранул после таблетмашины.

Найдены оптимальные условия проведения гетерогенного ионного обмена на стадии ГТО ($T = 80-90^{\circ}C$, $\tau = 2-5$ часов) влияющие на полноту протекания обмена и прочность готового катализатора.

Найден температурный интервал ($475-525^{\circ}C$) стадии прокаливания на котором достигается координация между Mn и остальными компонентами системы без заметного роста размера кристаллов.

Катализаторы испытаны в реакции глубокого окисления изопропилбензола и стирола. Исследование выполнено на паровоздушных смесях изопропилбензола и стирола, моделирующих промышленные газовые выбросы установок получения фенола и ацетона кумольным способом и синтетического каучука (см. таблицу).

Таблица.

Очистка газовых выбросов от стирола

Температура, $^{\circ}C$	Скорость подачи газа, л/мин	Содержание стирола		Степень конверсии, %
		исходная смесь	после очистки	
400	2	910	0,5-1,0	99,88-99,94
300	2	815-830	16-40	95-98

Технология производства разработанных катализаторов освоена катализаторным цехом НИАП. Нарботано несколько опытно-промышленных партий. Прочность формованных катализаторов в форме червячков $2-3,8$ кг/мм ϕ гранулы, для таблетированных (6×4 мм) от 300 до 1000 кг/см², для колец 15×15 мм - 300-550 кг/см².

Разработанные катализаторы рекомендованы для опытно-промышленных испытаний в процессе очистки газовых выбросов от ароматических соединений на установках получения фенола и ацетона кумольным способом и синтетического каучука.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ТИТАНА.**

Саломатин Г.И., Ярошенко М.П., Гартман В.Л., Крейнделъ А.И.
Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)
г. Новомосковск

Хорошие каталитические свойства в процессах Клауса, прямого окисления H_2S и гидрогенолиза сероорганических соединений показали катализаторы на основе диоксида титана с добавками молибдена и ванадия. В связи с этим имеется достаточно большое количество работ, посвященных взаимодействию ионов молибдена и ванадия с оксидом титана. Однако, в подавляющем большинстве случаев рассматриваются системы, приготовленные методами пропитки или другими способами нанесения соединений молибдена и ванадия на сформированную поверхность оксида титана, не отличающимися хорошей технологичностью в силу наличия сточных вод или иных вредных отходов.

Нами были подробно изучены физико-химические закономерности формирования катализаторов, содержащих оксиды молибдена, ванадия и титана, приготовленных методом смешения молибдата аммония или ванадата аммония с мета-титановой кислотой в водной среде. Данный метод приготовления выгодно отличается простотой и большей экологичностью.

Для исследования использованы методы РФА, ИК-спектроскопии, ЭСДО, термического анализа и другие. Сравнение каталитических свойств проводилось путем сопоставления значений активности и селективности в модельной реакции гидрогенолиза диэтилсульфида. Содержание оксидов молибдена и ванадия варьировалось в пределах 2-10% вес. Были приготовлены двойные и тройные системы: молибден-титан, ванадий-титан, молибден-ванадий-титан.

В процессе проведенного исследования установлен ряд закономерностей формирования этих систем. При приготовлении титан-ванадиевых, титан-молибденовых и титан-ванадий-молибденовых катализаторов уже на ранней стадии смешения происходит достаточно сильное взаимодействие компонентов, приводящее не только к образованию поверхностных молибден- и ванадий-содержащих структур, но и к проникновению в решетку гидратирован-

ного диоксида титана (ГДТ) ионов молибдена и ванадия. В составе исходного ГДТ присутствуют наряду с гидроксил-ионами и примеси сульфат-ионов (до 5 вес.%). Наличие последних обусловлено технологией получения ГДТ. Принципиальным является то, что гидроксильные и сульфатные группы находятся не только на поверхности, но и в структуре ГДТ, модифицируя тем самым кристаллическую решетку последнего.

Вторая стадия приготовления катализаторов – прокаливание при 350°C – приводит к усилению взаимодействия компонентов, заключающемуся в дальнейшем внедрении ионов молибдена и ванадия в решетку ГДТ. Сформированная после прокаливания 350° система устойчива в широком интервале температур. Большой стабильностью обладает титан-молибденовая система по сравнению с титан-ванадиевой. Выделение ионов молибдена и ванадия из решетки ГДТ в тройной титан-молибден-ванадиевой системе происходит выше 500°C и сопровождается образованием не индивидуальных фаз оксидов молибдена и ванадия, а достаточно стабильного соединения MoV_2O_8 . Введение ванадия вносит более высокую дефектность в структуру катализатора по сравнению с молибденом. Термостабильность исходного состояния ванадий-содержащих систем повышается с понижением концентрации ванадия. Наиболее активные катализаторы окисления H_2S отличаются высокой концентрацией льюисовских центров определенной, оптимальной для этого процесса, силы. Введение молибдена в ГДТ увеличивает концентрацию таких центров на поверхности диоксида титана. На основе изложенных представлений о закономерностях формирования изученных систем был разработан молибден-ванадий-титановый катализатор и технология его приготовления. Этот катализатор в количестве 20 т. эксплуатируется в настоящее время в процессе Клауса на Мажейкском НПЗ.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков

Ивановская государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

Синтез сложных оксидных композиций методом механохимической активации является современным технологическим приемом, который находит все более широкое применение в области приготовления катализаторов. Анализ экспериментальных данных, полученных при использовании данного метода в технологии оксидных медьсодержащих катализаторов показывает, что эффективность механохимической активации существенно зависит от химического состава исходных веществ. В ряде случаев использование механохимической активации в технологии оксидных катализаторов не только не приводило к увеличению каталитической активности, но и снижало ее.

На основании экспериментальных данных, полученных термохимическими методами (дифференциально-термический анализ и калориметрические измерения), проведен анализ процессов, протекающих при механохимической активации. Показано, что в смесях оксидов наряду с процессами измельчения, аморфизации и гомогенизации существенную роль играют химические превращения, приводящие к образованию и кристаллизации новых фаз.

Условия механохимического синтеза выбирали, учитывая значения энтальпии образования конкретной оксидной композиции, принимая во внимание тот факт, что взаимодействие между соединениями при активации наблюдается в системах, характеризующихся отрицательным значением изменения термодинамического потенциала.

При синтезе смешанного медь-цинк-алюминиевого катализатора установлено, что энтальпия образования оксидного твердого раствора может изменяться в пределах от -40 до +40 кДж/моль.

($\Delta H_{CuO-ZnO} = 0..37$; $\Delta H_{Al_2O_3-ZnO} = -40..0$; $\Delta H_{Al_2O_3-CuO} = 0..15$ кДж/моль)

На основании данных рентгеноструктурных и рентгенофазовых методов анализа проведена оценка вклада механохимических и механически активированных структурных превращений в энтальпию образования оксидных твердых растворов. Показано, что наибольший вклад в энтальпию образования твердых растворов обусловлен изменением характера катион-катионного взаимодействия при смешении оксидов.

Взаимосвязь характера изменения каталитической активности и энтальпии смешения оксидов свидетельствует о влиянии структуры катионной подрешетки оксидной системы на свойства катализатора.

**ГЕНЕЗИС ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Степанов Е.Г., Дворецкий Н.В., Волков М.И.,
Ягутьян С.Ф., Котельников Г.Р.

Фирма "Керамекс", НПП "Ярсинтез" г. Ярославль

Оксидные катализаторы, как правило, представляют собой многофазные системы, формирование которых завершается в условиях реакционной среды при выходе на стационарный режим работы. Свойства гетерогенного катализатора, как и любого твердофазного материала, определяются его структурой, которая включает несколько иерархических уровней: кристаллографическую (химический и фазовый состав), тонкую кристаллическую и реологическую структуры. Катализатор в условиях работы представляет собой лабильную систему, чутко реагирующую даже на незначительное изменение внешних условий. Это не только отличает катализаторы от других твердофазных материалов, но и создает некоторые сложности при рассмотрении синтеза катализатора как процесса получения материала с заданными свойствами.

Для целостного описания генезиса катализатора наряду с выяснением комплекса свойств, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики, необходимо подробное изучение динамики формирования этих свойств на каждой стадии синтеза. Это требует длительного и трудоемкого эксперимента. Однако, задача значительно упрощается, если на каждом из этапов приготовления вычленяется ограниченный набор параметров, варьирование которых в решающей мере определяет структурно-чувствительные характеристики конечного продукта - катализатора.

На примере железоксидных катализаторов дегидрирования показана плодотворность предлагаемого подхода. Изучены кинетические закономерности твердофазных процессов, происходящих при термообработке и восстановлении катализатора. Разработана методика моделирования фазового состава катализатора в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода. Анализ полученных результатов позволил установить, что в состав каталитически активной системы входит полиферрит калия со структурой β "-глинозема, находящийся в равновесии с моноферритом калия и магнетитом. Показано, что фазовый состав катализатора определяется не только режимами синтеза, но и тонкой кристал-

лической структурой исходного гематита. Установлено, что высокая концентрация низкотемпературных дефектов упаковки в структуре исходного гематита является причиной образования малоактивного полиферрита калия со структурой β -глинозема при термообработке катализатора на воздухе. Определены параметры ТКС гематита (размер кристаллитов 75-110 нм, плотность двойниковых дефектов 2-3%, отсутствие дислокационных дефектов упаковки), позволяющие предотвратить необратимые фазовые переходы, сопровождающиеся связыванием исходных компонентов в устойчивые и малоактивные соединения, создать оптимальную концентрацию зародышей каталитически активной фазы. Указанные характеристики гематита обеспечивают воспроизводимость структурно-механических свойств катализатора при термообработке в температурном интервале 850-950К в условиях промышленного производства.

Показано влияние ТКС оксидов железа на текстуру, термостабильность и прочностные характеристики катализаторов. Разработаны методики оперативной диагностики качества сырьевых компонентов и полупродуктов твердофазного синтеза. Предложены способы целенаправленного изменения свойств исходных веществ и полупродуктов, определяющих эксплуатационные характеристики катализаторов. Методика, предполагающая выбор представительных параметров на каждой стадии, показала свою эффективность при решении вопросов улучшения эксплуатационных характеристик и расширения сырьевой базы производства железоксидных катализаторов дегидрирования в НПП "Ярсинтез".

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ХРОМИТОВ ЛАНТАНОИДОВ.

А.Г.Стоппе

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
г.Москва

В работе были получены хромиты иттрия и лантана методом высокочастотной плавки в холодном контейнере и методом твердофазного синтеза из совместно соосажденных гидроксидов, хромиты церия, неодима и гадолиния - из соответствующих оксидов лантаноидов и хрома, а также хромиты иттрия и лантана, модифицированные кальцием - твердофазным синтезом эквимольных смесей соответствующих оксидов.

Полученные соединения исследовались методами рентгенографии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Для определения термодинамических свойств хромитов иттрия, лантана, церия, неодима, гадолиния и твердых растворов на их основе использовались высокотемпературный дифференциальный теплопроводящий микрокалориметр и дифференциальный сканирующий калориметр "Mettler TA-2000".

Значения высокотемпературных энтальпий ($H_T - H_{298,15}$) обрабатывались по уравнению Майера-Келли. Коэффициенты уравнений:

$$(H_T - H_{298,15}) = aT + bT^2 + cT^{-1} + d$$

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2}$$

представлены в таблице:

Соединение	a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	-d	Интервал T
YCrO ₃	112,0	8,41	18,10	40330	298-1000
YCaCrO ₃	113,0	10,38	17,28	40540	298-1000
LaCrO ₃	90,8	35,67	--	30350	298-600
LaCrO ₃	132,4	8,44	21,70	47500	600-1000
CeCrO ₃	126,0	9,10	17,50	44200	298-1000
NdCrO ₃	119,0	8,90	18,30	42250	298-1000
GdCrO ₃	103,0	11,05	18,50	37860	298-1000

В интервале 253-313 К и 503-583 К исследовались фазовые переходы хромита лантана: антиферромагнетик-парамагнетик и полиморфное превращение ромбической модификации в ромбоэдрическую. Было установлено, что фазовый переход антиферромагнетик-парамагнетик происходит при $T_N = 283 \pm 5$ К, $\Delta H_{пер.} = 920 \pm 18$ Дж/моль, $\Delta S_{пер.} = 3,31 \pm 0,07$ Дж/моль К, а полиморфное превращение - в области (513-573) К, $\Delta H_{пер.} = 400 \pm 8$ Дж/моль, $\Delta S_{пер.} = 0,78 \pm 0,02$ Дж/моль К, причем температурный диапазон зависит от способа синтеза хромита лантана.

На основании экспериментальных значений термодинамических функций и имеющихся литературных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования хромитов иттрия и церия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИИ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Судзиловская Т.Н., Степанов Е.Г., Котельников Г.Р.

Ярославский государственный технический университет,
НИИ "Ярсинтез"

Известно, что химическая предистория гематита оказывает существенное влияние на свойства приготовленных на его основе катализаторов [1]. Гематит, используемый для приготовления катализаторов, должен удовлетворять ряду требований как по химическому составу, так и по структурным и реологическим параметрам.

Целью настоящего исследования явилось направленное изменение структуры и химического состава оксида железа – побочного продукта регенерации отработанного травильного раствора на металлургических производствах, не находящего квалифицированного применения, что позволило бы использовать его для приготовления катализаторов процессов дегидрирования.

Главным недостатком такого оксида является низкая удельная поверхность и высокое содержание сильного каталитического яда – хлорид-иона, достигающее до 0,2–0,3% (в водной вытяжке).

Проведенные нами исследования показали, что основное количество хлора прочно связано в структуре гематита и не удаляется из него традиционными методами, например, отмывкой водными растворами различных реагентов или прокалкой. Представляло интерес проверить возможности метода активационной обработки гематита высокой механической энергией в дезинтеграторе с целью высвобождения "структурного" хлора, а также повышения удельной поверхности и дефектности Fe_2O_3 .

Исследования проводили, используя комплекс физико-химических методов: дериватографии, рентгенографии, термогравиметрический и седиментационный анализ, порометрию. Активацию оксида железа проводили в дезинтеграторе марки ДСЛ-94 с варьируемой подводимой энергией. Изучали параметры тонкой кристаллической структуры гематита, реологической структуры, его реакционную способность в процессе ферритообразования.

Установлено, что оптимальным комплексом свойств обладает оксид железа, обработанный в дезинтеграторе с энергией 50-100 кДж/кг с последующей прокалкой при 600-650°C в течение не менее 4 часов с целью удаления хлора.

Оксид железа, обработанный выше описанным методом, был использован для приготовления катализатора состава, мас. %: оксид железа 65-90; оксид хрома 2-5; карбонат калия 10-35. Образцы испытывали в реакции дегидрирования этилбензола на контактной изотермической установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Приготовленный катализатор не уступает по основным показателям (активности, избирательности, механической прочности) катализатору на основе стандартного оксида железа, полученного термолизом сульфата железа.

Литература

1. Степанов Е.Г., Дворецкий Н.В., Судзиловская Т.Н., Котельников Г.Р. Влияние термической и химической предистории гематита на активность промотированных железистооксидных катализаторов, приготовленных на его основе // Кинетика и катализ. - Т. 31. - Вып. 4. - С. 939-944.

ГЕНЕЗИС Со-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 -Al КЕРАМОМЕТАЛЛОВ

**Тюлов С.Ф., Сальков В.А., Литвак Г.С., Кустова Г.Н., Полесская Ю.В.,
Исупова Л.А., Крюкова Г.Н., Пармон В.Н., Ананьин В.Н.,* Беляев В.В.***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН., г. Новосибирск, Россия;
Минский НИИ радиоматериалов, г. Минск, Беларусь.

Композиты на основе систем MeO_x -Me (керамометаллы) являются новым перспективным классом материалов для носителей и катализаторов, который отличает высокая прочность, теплопроводность и развитая пористость. Синтез катализаторов такого типа обычно включает гидротермальную обработку (ГТО) помещенных в матрицу смесей малорастворимых предшественников активного компонента (гидрокарбонатов и т.п.) и алюминиевого порошка, с последующей термообработкой (ТО) полученных гранул - сушкой и прокаливанием на воздухе. Протекающие при этом реакции в системе газ-твердое тело сопровождаются как увеличением объема твердых фаз (окисление алюминия паром с образованием гидроксидов алюминия), так и его уменьшением (дегидратация гидроксосоединения, терморазложение основного карбоната и т.п. при прокаливании). При этом, оба процесса могут влиять на формирование пористой структуры катализатора, первый за счет запрессовки гетерофазных порошков в матрицу, а второй за счет формирования пор при топотактическом переходе гидроксид (основной карбонат) - оксид. Такое сочетание гетерофазных реакций не характерно для традиционных методов синтеза носителей и катализаторов и представляет фундаментальный интерес с точки зрения научных основ приготовления катализаторов. В данной работе на примере Со-содержащих катализаторов, высокоэффективных в процессах полного окисления, проанализированы закономерности формирования структуры и текстуры керамометаллов на разных этапах синтеза. Для выделения специфического влияния стадии ГТО, полученные для керметов результаты были сопоставлены с данными для массивных Со-содержащих катализаторов, получаемых склеиванием, где фазовый состав перед стадией ТО был близок, представляя собой основной карбонат кобальта (ОКК) с добавлением пасты гидроксосоединения алюминия (псевдобемита, гидраргиллита).

Исследование керамометаллов и их отдельных компонентов на разных стадиях синтеза проводили методами РФА, термического анализа, ИК-спектроскопии кобальтовой решетки; удельную поверхность определяли методом БЭТ, пористость - методом ртутной порометрии, средний размер частиц - методом Куллера и по

данным электронной микроскопии, прочность гранул - статическим методом; активность в реакциях окисления СО и бутана определили безградиентным методом.

Для чистого (Al_2O_3-Al) керамометалла было установлено, что после ГТО в основном доминируют поры диаметром ~ 80 мкм; с заметной долей пор $\sim 1-5$ мкм. Самые крупные поры сопоставимы по размерам с частицами алюминия, покрытыми слоем гидроксосоединения алюминия, в то время как более мелкие поры соответствуют типичным размерам частиц псевдобемита, образующимся при окислении алюминия. Физической причиной появления пор второго типа является пространственная разделенность частиц гидроксида и металла вследствие анизотропного роста частиц $AlOOH$ (образование "усов" и т.п.). На стадии ТО вследствие дегидратации псевдобемита появляются поры диаметром $< 0,01$ мкм. При этом было найдено, что преобладающий радиус пор, образующихся на стадии ТО, существенно зависит от примесного состава порошка алюминия и длительности процесса ГТО.

Для Со-содержащих композитов (в исходную шихту дополнительно вводится ОКК) на отмеченные выше закономерности накладывается в первую очередь упаковка частиц ОКК в керамометаллической матрице Al_2O_3-Al при ГТО без их разложения, равно как и без существенного химического взаимодействия с гидроксосоединением алюминия. В результате замены части алюминия на более рыхлый ОКК меняются также условия роста частиц псевдобемита. Все это приводит к меньшей степени запрессовки вещества в матрице и к снижению прочности гранул. Типичный размер агрегатов частиц ОКК ~ 5 мкм близок к размерам частиц гидроксида, что обуславливает увеличение доли пор данного размера в Со-кермете. После стадии термообработки происходит разложение как гидроксида алюминия, так и ОКК. Образующиеся при этом частицы оксида кобальта представляют собой псевдоморфозу по ОКК (микропористые частицы размером $\sim 0,1$ мкм, собранные из блоков $\sim 0,01$ мкм). Поэтому в катализаторе после прокаливания увеличивается доля пор $\sim 0,01$ мкм; появляются новые поры $\sim 0,1$ мкм.

Сопоставление полученных результатов с данными по пористой структуре системы $Co_3O_4-Al_2O_3$, полученной смешением пасты гидроксида алюминия и ОКК с последующей экструзией и прокаливанием показало, что для последней преобладает моно- или бидисперсная пористая структура с мелкими порами диаметром $0,1-0,01$ мкм. Это согласуется с выводом о формировании крупных пор у керамометаллов именно на стадии гидротермальной обработки из неполностью окисленных частиц алюминия. Таким образом, удалось показать, что развитая полидисперсная пористая структура керметов связана с особенностями твердофазных процессов их формирования.

Найденные закономерности были использованы для оптимизации состава Со-содержащих катализаторов полного окисления, обладающих высокой удельной активностью и механической прочностью.

Термохимическая активация гидроксидов алюминия.

Тарабан Е.А., Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Литвак Г.С., Терских В.В.,
Мастихин В.М.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Оксиды и гидроксиды алюминия находят широкое применение в промышленности в качестве катализаторов, носителей, адсорбентов. В настоящее время на первый план выдвигаются работы по разработке экологически чистых технологий производства того или иного продукта.

В Институте катализа СО РАН разработана и продолжает совершенствоваться новая, малоотходная технология получения активного оксида алюминия, основанная на термохимической активации (ТХА) гиббсита. ТХА является способом перевода кристаллических веществ в химически активное состояние и представляет собой термическую обработку исходного соединения в определенных условиях. Образующийся в результате ТХА продукт представляет собой качественно новое метастабильное состояние вещества с повышенной реакционной способностью. Именно продукт ТХА является тем уникальным соединением, которое дает возможность синтезировать широкий ассортимент носителей и сорбентов.

Закономерности ТХА и природа формирующегося продукта наиболее полно изучены для тригидроксида алюминия - гиббсита. Цель данной работы - изучение закономерностей термохимической активации на примере двух систем - байерита (БА) и бемите (БМ), а также исследование природы продуктов, формирующихся в результате термохимической активации указанных гидроксидов.

ТХА байерита проводили при температурах от 300 до 400°C и временах контакта от 1 до 10 с. Установлено, что при проведении процесса ТХА байерита в области температур 330-400°C и временах контакта - 2,5-5с удастся получить практически полностью рентгеноаморфный, химически активный продукт (продукт ТХА БА). Свойства этого продукта исследованы методами термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа, электронной микроскопии (ЭМ), ²⁷Al ЯМР. На кривых нагревания продукта ТХА БА эндотермические эффекты отсутствуют практически полностью, но появляется новый экзотермический эффект в области температур 790-800°C, который, по-видимому, соответствует переходу метастабильной структуры продукта ТХА в оксид Al. По данным РФА на рентгенограммах такого образца наблюдаются два гало, что свидетельствует, как было ранее показано на примере гиббсита, о сохранении двумерной упорядоченности в слое, в то время, как межслоевая упорядоченность

отсутствует. Из спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al следует, что продукт ТХА БА имеет три сигнала с хим. сдвигами 5, 35 и 67 м.д., что соответствует ионам Al в координации 6, 5 и 4 по кислороду. Особое внимание было уделено изучению процесса гидратации продукта ТХА БА в зависимости от температуры и кислотности среды (к.м.-кислотный модуль). Результаты исследования представлены ниже:

- $t^{\circ}\text{C}$ комн
1. Продукт ТХА БА -----> БА (морфология исходного БА)
 $t = 80^{\circ}\text{C}$, к.м.=0,05
 2. Продукт ТХА БА -----> ПБ (морфология: иглы размером 300-500×40 Å)
 $t = 80^{\circ}\text{C}$, к.м.=0,1
 2. Продукт ТХА БА -----> рентгеноаморфная фаза
(морфология: частицы размером 40 Å)

Таким образом, природа продукта, формирующегося в результате ТХА байерита, близка к природе продукта ТХА гиббсита.

ТХА бемита проводили при температурах (400-480°C), учитывая более высокую температурную область дегидратации этого гидроксида. Установлено, что практически рентгеноаморфный продукт формируется при температурах проведения термохимической активации - 450-480°C и временах контакта - 5-7с. Свойства образующегося продукта ТХА БМ в значительной степени отличается от продукта ТХА БА. На кривых нагревания (ДТА) этого соединения практически полностью отсутствуют эндотермические эффекты, но появления экзотермического эффекта не зарегистрировано. Методом ^{27}Al ЯМР установлено, что в продукте ТХА БМ ионы Al находятся только в 4- и 6-координированном состоянии. Гидратация продукта ТХА БМ в нейтральной или слабокислой среде как при комнатной, так и при повышенной температуре не приводит к формированию кристаллических фаз гидроксида Al, как в случае продуктов ТХА байерита и гиббсита; при гидратации в более кислой среде наблюдается формирование кристаллической фазы БМ, однако количество рентгеноаморфной фазы остается значительным. Таким образом, в процессе термохимической активации БМ формируется практически рентгеноаморфный продукт, свойства которого в значительной степени отличаются от свойств продуктов ТХА байерита и гиббсита. Сделано предположение, что это связано с различиями в строении исходных гидроксидов Al.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 94-03-08286).

Формирование однороднопористых Al_2O_3 и $Al_2O_3-Y_2O_3$, полученных золь-гель методом

В. П. Финевич, В. А. Дроздов, В. К. Дуплякин, Д. Я. Альт, Т. И. Гуляева

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

Золь-гельная технология находит широкое применение для получения носителей и катализаторов, для синтеза пористых неорганических мембран, сорбционных фаз и т.д. [1,2]. Важной особенностью данного метода является возможность синтеза нанодисперсных материалов с регулируемой пористостью и монораспределением пор по размерам. Как правило, золь-гель способ включает несколько стадий, реализуемых в различных средах с использованием дорогостоящих реагентов [2].

В данной работе рассмотрен золь-гель способ получения однороднопористых с высокой поверхностью алюмооксидных и алюмоиттриевых систем, отличающихся повышенной термоустойчивостью к фазовым переходам. Особенностью метода является получение золь в одну стадию при растворении активированного алюминия в воде или в растворах солей.

По данным ^{27}Al -спектроскопии в алюмогидроксидном золе наблюдаются линии, отвечающие Al в октаэдрическом окружении ($\delta=1,6$ и $5,6$ м.д.), и широкая линия с химическим сдвигом $\delta=34-35$ м.д., которую в литературе относят к пентакоординированному Al [3]. В спектрах иттрийсодержащего алумозоля наряду с Al в октаэдрическом окружении ($\delta=5$ м.д.) присутствует широкая линия с хим. сдвигом $\delta=78-79$ м.д., соответствующая Al в тетраэдрическом окружении. ЯМР-результаты позволяют заключить, что золи различного химического состава содержат структуры с необычной координацией алюминия (V, IV).

Ксерогели, полученные из этих золь, рентгеноаморфны. Температурная обработка исследуемых объектов до $600^\circ C$ не приводит к образованию кристаллических модификаций оксида алюминия. После обработки оксидной Al-Y композиции при $1000^\circ C$ формируется плохо окристаллизованная структура $\gamma-Al_2O_3$. При этом Y-содержащих фаз не обнаружено, хотя содержание иттрия в расчете на Y_2O_3 по данным химического анализа составляет 4,3 моль%.

Ксерогели являются практически непористыми стекловидными материалами, но при их дегидратации формируются микро- и мезопористые оксиды Al_2O_3 и $Al_2O_3-Y_2O_3$ с высокой поверхностью и очень узким распределением мезопор в области 2-4 нм (таблица, рис.1). Отметим, что по данным адсорбционно-капиллярного метода и по методу Нг-порометрии в образцах, прокаленных при $600^\circ C$, практически отсутствуют поры радиусом больше 4 нм.

Таблица. Основные текстурные параметры исследуемых образцов.

Образец	T, °C	Абэт, м ² /г	V _{шт} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	R _{ме} , нм
Al(OH) _x	120	12,5	0,01	0,06	-----
Al ₂ Y(OH) _x	120	15,0	0,00	0,04	-----
Al ₂ O ₃	600	307	0,17	0,10	2,2
Y-Al ₂ O ₃	600	346	0,20	0,25	2,2
Al ₂ O ₃	1000	132	0,07	0,32	3,5
Y-Al ₂ O ₃	1000	147	0,08	0,31	3,4

Высокотемпературное прокаливание исследуемых образцов при 1000°C вызывает перераспределение мезопор в сторону увеличения доли более крупных (4-30 нм), но основной объем мезопор, по-прежнему, сосредоточен в интервале радиусов 2-4 нм (рис.1). Таким образом, исследуемые материалы, полученные через золь-гель стадии, сохраняют высокодисперсную однороднопористую структуру даже после высокотемпературных воздействий.

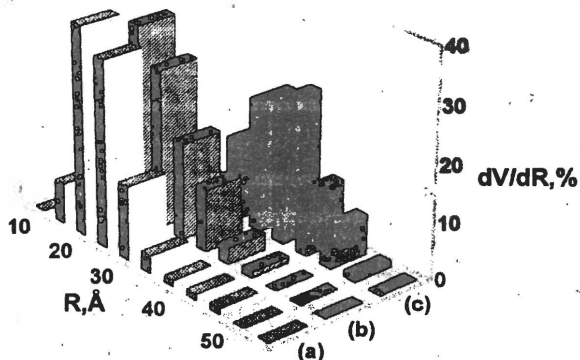


рис. 1. Распределение объема мезопор в образцах: (а)- Al₂O₃ (T_{прок.}=600°C); (б)- Al₂O₃-Y₂O₃ (T_{прок.}=600°C); (с)- Al₂O₃-Y₂O₃ (T_{прок.}=1000°C).

Литература.

1. Э.Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. М. Химия. 1991.С.240.
2. T.Okubo, M.Watanabe, K.Kusakabe, S. Morooka // J. Mat. Sci. 1990. V.25. P. 4822
3. B.P.Zolotovskii, R.A.Buynov // Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Sixth International Symposium. Preprints V.3, Poster Session II. 1994, Louvain-la-Neuve (Belgium).

СД-60

Подготовка шпинелеподобных материалов из продуктов растворения активированного алюминия (система MgO-Al₂O₃)

В. П. Финевич, В. К. Дуплякин, В. А. Дроздов, А. В. Бубнов,
В. И. Зайковский* Г. Н. Кустова*, Г. В. Одегова*, Д. И. Кочубей*

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск
**Институт катализа Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Растворение активированного алюминия [1] в присутствии солей позволяет получать оксидные материалы сложного химического состава различной структуры. При этом катионы разных металлов вводятся в момент образования и роста частиц алюмогидрогелей. Полученные материалы обладают рядом специфических свойств: однофазностью, высокоразвитой поверхностью и пористостью, высокой дисперсностью и необычной морфологией первичных частиц. Для этих композиций характерно смещение фазовых переходов в высокотемпературной области на 200-300°C, что приводит к сохранению высокой удельной поверхности (> 100 м²/г) и пористости (объем пор = 0,6-1,5 см³/г) после термообработок при 1000°C.

В данной работе представлены результаты исследований по получению и исследованию шпинелеподобной алюмомагниево-оксидной системы.

В таблице приведены основные структурные и текстурные характеристики исследуемых образцов.

Отметим, что введение добавки магния формирует рентгеноаморфную фазу, имеющую по данным ЭМ высокого разрешения волокнистое строение (рис. 1). По оценкам длина волокон составляет 10-100 нм, в поперечнике 5-12 нм. Волокна в свою очередь состоят из очень тонких (меньше 1,5 нм) игольчатых частиц длиной 30 нм, упакованных в слоистые пачки более крупных и длинных частиц. После прокаливания данных образцов в области 300-1000°C морфологический тип структуры не меняется, хотя волокна уже имеют толщину в среднем до 7 нм.

Изучение Al-Mg системы методом ИК- спектроскопии показало, что после осаждения магний стабилизирован на поверхности частиц гидроксида алюминия в виде изолированных ионов. При фазовых переходах с увеличением температуры прокаливания (600-1000°C) Mg встраивается в решетку оксида алюминия с образованием дефектной нестехиометрической алюмомагниево-оксидной шпинели. Формирование истинной шпинели достигается при температуре 1200°C.

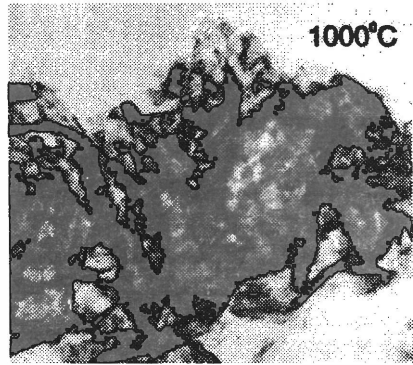
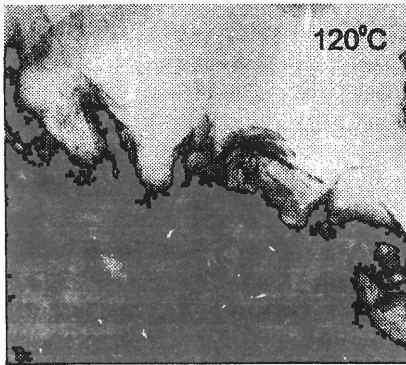


рис.1. Электронные микрофотографии
алюмомагниевого состава ($T_{\text{прок}} = 120^{\circ}\text{C}, 1000^{\circ}\text{C}$)

Таблица

Свойства	Температура прокаливания		
	600°C	1000°C	1100°C
1. Фазовый состав	Однофазная высокодисперсная система, волоконистой морфологии		
2. Параметр ячейки, Å	8,01	8,03	8,03
3. Удельная поверхность, м ² /г	280-420	100-150	60
4. Распределение пор по размерам	Б и м о д а л ь н о е		
5. Эффективные радиусы, Å:			
R_1	25-30	25-35	<100
R_2	5000-10000	5000-10000	3000
6. Объемы пор (см ³ /г) в области:			
R_1	0,25-0,30	0,15-0,25	0,15-0,25
R_2	0,3-0,9	0,2-0,7	0,65-0,75
7. Суммарный объем пор, см ³ /г	0,9-1,8	0,6-1,5	1,0

Литература.

1. Р.Г. Сармурзина // Научные основы приготовления и технологии и катализаторов. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. Минск. 1989. С.248.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВАНАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРАБОТАННЫХ.**

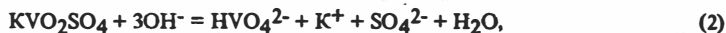
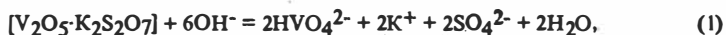
Ю.В. Царев, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков

Ивановская государственная химико-технологическая академия, г. Иваново, Россия

Практика эксплуатации промышленных катализаторов на основе пентаоксида ванадия показала, что они теряют свою активность в результате работы. Причем отработанные катализаторы не находят дальнейшего применения и складываются на полигонах или территории предприятий. Потеря активности контактными массами происходит из-за целого ряда причин. К ним могут быть отнесены: снижение удельной поверхности для низкотемпературных катализаторов типа ИК-1-6 и СВС, образование кристаллической фазы α -кристобаллита и γ -тридимита в структуре носителя, изменение фазового состава активного компонента с образованием в расплаве кристаллической фазы типа сульфата ванадила (VOSO_4), которая малоактивна в реакции окисления SO_2 [1-5]. В ряде исследований отмечается также и изменение состава катализатора по высоте слоя (катализатор ИК-1-6, СВС, СВД) или степени окисления V^{4+} до V^{5+} для катализатора АВК-10.

Произошедшие изменения в составе и структуре катализатора необходимо устранить, используя технологию регенерации, которая разработана в Ивановской государственной химико-технологической академии совместно с АООТ "Воскресенские минудобрения" и Северодонецким П/О "Азот" и отработана в цехах ванадиевых катализаторов названных предприятий. Технология регенерации включает в себе основные подходы к решению проблемы регенерации.

Сущность разработанной технологии заключается в том, что отработанный катализатор проходит стадии очистки от посторонних предметов, измельчения в дезинтеграторной мельнице и растворение в кислом или щелочном растворе в зависимости от типа регенерируемого катализатора. Необходимость выше-названных стадий обусловлена тем, что дезактивированный катализатор бывает, как правило, загрязнен посторонними примесями в виде кусков керамики и т.п. и растворение основных компонентов ванадиевого катализатора протекает более интенсивно в мелкодисперсном состоянии. Непосредственно растворение катализатора в кислом или щелочном растворе преследует несколько целей. Первая цель - это разрушить кристаллическую фазу, образовавшегося малоактивного в реакции окисления SO_2 сульфата ванадила, для которой более всего подходят щелочные растворы. Процесс растворения может быть представлен следующими уравнениями:



При этом образовавшийся в результате эксплуатации ванадиевого катализатора неактивный в реакции окисления SO_2 в SO_3 комплекс KVO_2SO_4 разрушается щелочным раствором, что позволяет в дальнейшем из раствора вновь синтезировать активный компонент катализатора $[V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7]$.

Вторая цель - перевести в раствор носитель катализатора для его последующего осаждения из раствора в аморфном виде, наиболее приемлемом для синтеза катализатора. Для носителя (силикагеля) растворение протекает с образованием гидратированных ионных форм кремнезема, состоящих из полимерных структур, которые могут в зависимости от условий растворения распадаться на более простые составляющие. Упрощенно процесс перехода кремнезема в раствор можно представить в виде уравнения:



При дальнейшем его осаждении восстанавливается удельная поверхность носителя и устраняется кристаллическая фаза кристобаллита и тридимита.

Таким образом, разработанная технология достаточно универсальна, позволяет восстановить первоначальную активность ванадиевых катализаторов и может быть реализована в существующих цехах ванадиевых катализаторов.

Литература

- [1] Иванов А.А., Боресков Г.К., Балашов А.А. Хим. пром-сть. 1976. No 2, с.124-126.
- [2] Газарян Г.Т., Ксензенко В.И., Залевский А.А. и др.// Хим. пром-сть, 1983. No 11, с. 680-683.
- [3] No 56-22636 Заявка Японии кл. C01 31/00, C 22B 34/22. Извлечение ванадия из шлама.
- [4] Терликбаева А.Ж., Козлов В.А., Батракова Л.Х. // Комплекс. исполъз. минер. сырья. Алма-Ата, 1985. 10 с. деп. ВИНТИ 20.01.86 No 423-В.
- [5] Козлов В.А., Батракова Л.Х., Терликбаева А.Ж. и др. Ванадиевые катализаторы. Новосибирск: ИК СО АН СССР. 1990. 146 с.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЯ НА ФОЛЬГЕ

П.Н. Цыбулев, П.Н. Воронин, И.А. Молчановский, Борисов Ю.С.*,
В.Д. Пархоменко**, Э.П. Игнатенко***, Б.И. Мусиенко***

Научно-производственное предприятие "Плазма", Киев, Украина

**Институт электросварки НАН Украины, Киев, Украина*

***Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, Украина*

****Акционерное общество "Промтехкомплекс", Киев, Украина*

Введение. Одним из перспективных типов носителей и катализаторов являются катализаторы на металлической основе, имеющие высокие значения теплопроводности, механической прочности, низкое гидродинамическое сопротивление и др. Такие катализаторы готовят путем нанесения керамического носителя на металлическую основу с последующим нанесением активного компонента. Главной проблемой в этой технологии является обеспечение высокой адгезионной прочности между вторичным носителем и металлической основой.

Одним из методов закрепления носителя на металлической основе является плазменное напыление. Поскольку прочность закрепления вторичного носителя на основе определяется химическими превращениями в носителе в процессе его приготовления и эксплуатации, прежде всего при термическом воздействии, то в докладе рассмотрены результаты изучения химических превращений в основе и вторичном носителе в процессе термической обработки при плазменном нанесении.

Эксперимент. Изучаемый носитель (носитель 1) приготовлен плазменным напылением порошка композиции, содержащей предшественник оксида алюминия, на основу из фольгированной стали X15Ю5 (основа 1) слоем до 50 мкм. Носитель затем прокален при 550 °С в течение 3 часов. Для сравнения использован катализатор фирмы "Kemiga" (Финляндия) (носитель 2), приготовленный химическим закреплением на термообработанную фольгу из стали "Alucrom-ISE" (ФРГ) (основа 2).

Адгезионная прочность оценена по отслаиванию носителя от основы при изгибе диаметром 3 мм (в процентах неразрушенных образцов к общему числу образцов) при различных температурах прокаливания носителя.

Методами ДТА, рентгенофазового, химического анализа, оже-спектроскопии исследованы изменения химического состава металлической основы и носителя в процессе термической обработки.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что адгезионная прочность исследованного носителя значительно превышает таковую для катализатора, закреп-

ленного химическим методом (рис.1). Отмечено увеличение прочности образца 1 при прокаливании выше 900°C.

Показано, что как в основе 1, так и в основе 2 при прокаливании выше 700°C протекает процесс окисления стали (состоящий в окислении алюминия), приводящий (в результате диффузии алюминия из глубины стали к поверхности) к росту на поверхности стали слоя оксида алюминия (рис.2) толщиной от 0,35 мкм для основы 1 до свыше 0,70 мкм для основы 2, имеющего различный состав для различных стилей.

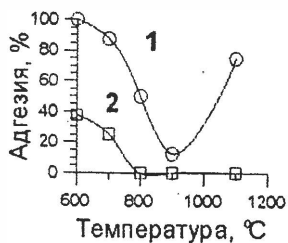


Рис. 1. Зависимость адгезии от температуры прокаливания (1 - носитель 1; 2 - носитель 2)

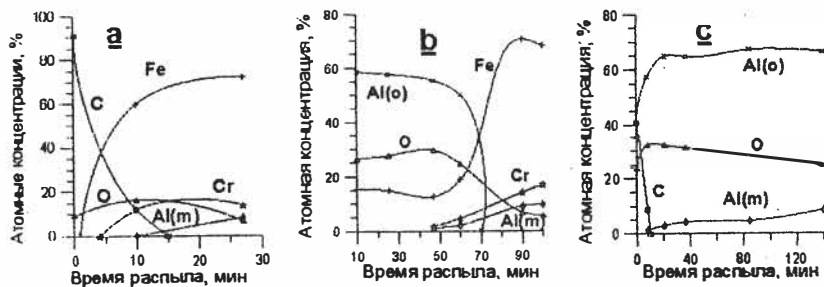


Рис.2. Распределение элементов по глубине (1 мин распыла - примерно 50 Å):
а - основа 1; б - окисленная основа; с - окисленная основа 2

В носителе 1 при температуре выше 800°C наблюдается процесс окисления металлического алюминия, присутствующего в нем по технологическим причинам. Однако полного окисления не достигается даже при прокаливании 1100°C в течение 3 часов (степень окисления на глубину до 0,2 мкм - около 50), вследствие пассивации алюминия. Однако это может объяснить повышение прочности носителя при прокаливании.

Поскольку в условиях плазменного напыления в результате локального нагрева очевидно происходит одновременное закрепление носителя и рост оксидной пленки, можно предположить, что именно этим объясняется высокая адгезионная прочность. Таким образом, высокая прочность связи вторичный носитель-основа достигается при совмещении процессов формирования отдельных компонентов катализатора и связывания компонентов между собой.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОНТАКТОВ

Цыбулев П.Н., Сердюк Г.Н., Пархоменко В.Д.*., Молчановский И.А.,
Соловьев С.А., Обушенко Т.И.*

Научно-производственное предприятие "Плазма", Киев, Украина
**Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, Украина*

Важным направлением в практическом использовании катализа является очистка техногенных газов от вредных примесей. Особенности таких процессов и требования, предъявляемые к используемым катализаторам, ставят задачу разработки новых методов приготовления контактов на основе каталитически активных соединений, не содержащих драгметаллов. В этом плане перспективным представляется создание катализаторов на основе карбидов и нитридов переходных металлов, синтезированных в виде покрытий на поверхности металлических носителей.

Тонкопленочные контакты на основе карбидов и нитридов титана и циркония синтезировали ионно-плазменным методом, путем магнетронного распыления катодов ионами аргона. Ионы аргона образовывались в плазме тлеющего разряда при парциальном давлении газа 0,27 Па, силе тока и напряжении разряда магнетрона 4...8 А и 230...400В, соответственно. Магнитное поле, создаваемое магнетроном, локализовывало разряд у поверхности катода, что способствовало его эффективному распылению и формированию потока распыленных атомов в направлении на носители. В качестве носителей использовали сетку из стали X18H10T с диаметром проволоки 0,35 мм и числом плетений 324 на 1 кв.см.

При синтезе покрытий на основе TiN и ZrN, катодом служили чистые металлы, реактивное распыление которых осуществляли при избыточном парциальном давлении азота 27...54 мПа. Контакты на основе карбидов металлов готовили путем распыления керамических катодов: горяче-прессованного TiC, содержавшего 9,4 и 0,3 масс.% свободного и связанного углерода, и катода, содержавшего 11,1 масс.% общего углерода, остальное - Zr, приготовленного горячим прессованием шихты из элементарных Zr и C.

Синтезированные ионно-плазменным методом тонкопленочные контакты были испытаны в реакторе проточного типа с хроматографическим анализом продуктов глубокого окисления метана, при объемных скоростях $(1,0...1,5)10^5 \text{ ч}^{-1}$ газовой смеси содержащей 5% об. метана, 12% об. кислорода, остальное - азот, и в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха. В последнем случае газовая смесь содержала 1% об. СО и поступала в реактор со скоростью $(0,5...2,0)10^6 \text{ ч}^{-1}$. Активность контактов определяли по степени окисления, соответственно, CH_4 или СО при различных температурах.

Установлено, что в реакции окисления СО большую активность проявляют контакты на основе нитридов металлов, в то время как карбиды титана и циркония имеют примерно равную активность и несколько эффективнее при глубоком окислении метана. При этом (рис. 1) соблюдается определенная закономерность активности изученных контактов от их электронного строения, т.к. коэффициент электронной теплоемкости зависит от характера межатомных связей в соединениях и дает информацию о плотности электронных состояний на уровне Ферми.

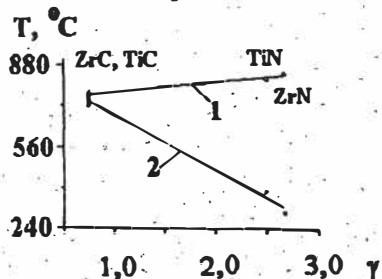


Рис. 1. Зависимость температуры полного окисления CH_4 (1) и CO (2) от коэффициента электронной теплоемкости γ изоструктурных ZrN , TiN , ZrC и TiC .

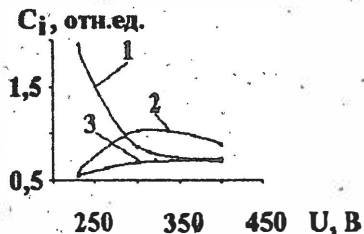


Рис. 2. Распределение отношений концентраций C (1), (2) и N (3) к Zr в контактах, синтезированных магнетронным (1) и магнетронным реактивным (2), (3) распылением катода.

Наличие корреляции активности контактов с электронным строением изоструктурных нитридов и карбидов позволяет расширить представление о

СД-63

возможностях метода ионно-плазменного синтеза катализаторов - направленно регулировать их свойства за счет варьирования технологических параметров процесса. В качестве примера на рис.2 приведены результаты исследований по изучению состава каталитически активного покрытия на основе карбида циркония. Видно, что в зависимости от напряжения разряда магнетрона синтезируются фазы с избытком или дефектом по углероду, а в присутствии реакционного газа (азота) - карбонитридные фазы. Активность таких фаз будет определяться величиной их коэффициентов электронной теплоемкости, которые, в свою очередь, по правилу аддитивности свойств твердых растворов, зависят от концентрационных соотношений неметаллов к, в данном случае, цирконию.

СУЛЬФОКАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМОВ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Н.А.Шелпакова, А.Я.Орфа

Институт проблем освоения Севера СО РАН, 625003, Тюмень, в/я 2774

В качестве сильноокислотных гетерогенных катализаторов широкое распространение получили сульфокатиониты на основе полимеров.

В процессе разложения гидропероксида кумила (ГПК) на фенол и ацетон применяются иониты типа КУ, вофатит, амберлист [1].

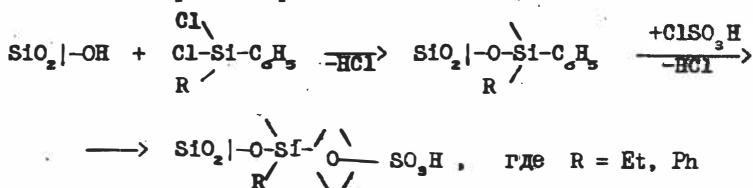
Их достоинствами, как катализаторов, являются легкость отделения от реакционной массы, возможность многократного использования, высокая селективность. Но наряду с этим имеется ряд существенных недостатков, таких как: возможный разрыв зерен катионита под влиянием большого количества тепла, выделяющегося при разложении ГПК на поверхности катализатора; интенсивная конденсация ацетона в порах ионита; диффузионные осложнения, связанные с его набухаемостью и зависящие от природы растворителя.

Практически всех этих недостатков лишены образцы, приготовленные пропиткой минеральных носителей (типа кремнеземов) различными кислотами [2]. Но метод пропитки не обеспечивает прочной связи кислоты с поверхностью носителя.

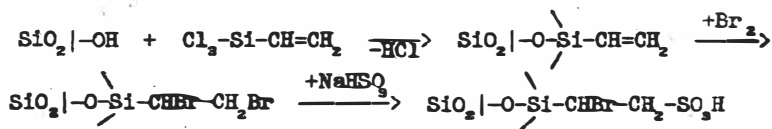
Этот недостаток устраняется при использовании кремнеземов с химически привитыми через алкильную или арильную ножку кислотными группировками. Подобные образцы описаны в [3].

В настоящей работе представлены данные по активности и селективности сульфокатионитов на основе кремнезема, полученных по нижеприведенным схемам, в процессе разложения ГПК на фенол и ацетон:

1.



2.



Активность образцов изучалась в статических условиях, температурный интервал 25–50°C, растворители – бензол, ацетон, кумол, эквимолярная смесь фенол-ацетон.

Показано, что удельная активность (рассчитанная на одну $-SO_3H$ – группу) сульфокатионитов на основе модифицированных кремнезёмов на 2–3 порядка, а общая (на 1 грамм катализатора) – на порядок выше активности органополимерных смол типа КУ-2, селективность первых составляет 98% по фенолу.

С целью увеличения емкости сульфокатионитов на основе кремнезема и, следовательно, увеличения их общей активности были получены образцы типа SiO_2 -полимер- SO_3H . Приготовление таких катализаторов осуществлялось 2-мя способами.

1-й – предполагал химическое связывание полимера с поверхностью носителя посредством закрепления на поверхности винилтрихлорсилана, его полимеризация со стиролом и последующее сульфирование хлорсульфоновой кислотой.

2-й способ – без химического связывания полимера с поверхностью носителя. Кремнезём обрабатывался сополимером стирола с винилтрихлорсиланом и сульфировался хлорсульфоновой или серной кислотой.

Емкости таких сульфокатионитов в 2–3 раза выше рассмотренных ранее. Кроме того, второй способ синтеза каталитических образцов прост в осуществлении и обеспечивает достаточно прочное связывание полимера с носителем.

Изучение каталитических свойств кремнезёмов, модифицированных полимерами, показало, что их удельные активности соизмеримы с активностями образцов, модифицированных фенол- и винилсиланами, в процессе разложения ГПК; селективность же по фенолу выше и составляет 100%.

В работе проведено исследование влияния природы носителя на каталитическую активность сульфокатионитов и их селективность в процессе получения фенола и ацетона.

Показано, что все образцы стабильны в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галегов В.А., Рахимов В.Р. Хим. промышленность. 1972. № 8. С. 70–71.
2. Червинский К.А., Галабицкий Б.В., Павлюк Г.В. А.С. (II) 687062. 1979
3. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Бернадик С.З. ЖВХО. 1983. Т. 28. 6. С. 71

**Нанесенные Pt/ γ -Al₂O₃ и Pt/C катализаторы на основе
полиядерного карбонильного H₂[Pt₃(CO)₆]₅ кластера.**

Н.Б. Шитова, В.А. Дроздов, П.Е. Колосов, М.Д. Смоликов, Н.М. Островский
Омский филиал Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
г.Омск

Катализаторы, приготовленные из карбонильных кластеров платиновых металлов, обладают значительными преимуществами в сравнении с традиционными аналогами, полученными нанесением солей тех же металлов: более высокие дисперсность, активность, селективность и термостабильность. В связи с этим представляет интерес изучение закономерностей формирования катализаторов из карбонильных кластеров и поиски более простых и эффективных способов получения, как самих кластеров, так и катализаторов из них.

В настоящей работе исследованы стадии формирования Pt/ γ -Al₂O₃ и Pt/C катализаторов из полиядерного карбонила платины H₂[Pt₃(CO)₆]₅ (далее Pt₁₅) и их свойства: дисперсность, структура поверхностных образований, термостабильность и каталитическая активность в реакциях глубокого окисления и дегидрирования насыщенных углеводородов. При этом найдены эффективные способы синтеза исходного Pt₁₅ - кластера из H₂PtCl₆ и катализаторов на его основе.

Изотермы адсорбции Pt₁₅ - кластера из водноацетоновых растворов показывают, что его взаимодействие с γ -Al₂O₃ протекает быстро и необратимо до нанесения 5% Pt. Максимальная сорбционная емкость (10%) в 2 раза выше, чем для H₂ PtCl₆. Адсорбция на γ -Al₂O₃ на порядок прочнее, чем на угле (AP-3), что связано с сильным взаимодействием кластера - донора электронов с поверхностными кислотными центрами оксида алюминия.

Дисперсность нанесенной платины (H₂-O₂-титрование) близка к единице для Pt/ γ -Al₂O₃, что говорит о практически моноатомном распределении платины по поверхности носителя. Для Pt/C D=0.8 вследствие более слабого взаимодействия кластера с углеродным носителем. При этом нанесенная из

СД-65

кластера платина образует двумерные слои, тогда как в образцах, полученных из H_2PtCl_6 , наблюдаются кристаллиты (электронная микроскопия).

Методом построения радиальных функций распределения показано, что на поверхности катализатора, полученного из кластера, нет фазы платины с г.ч.к. решеткой, т.е. не образуется $\text{Pt}_{\text{мет.}}$, а формируется устойчивое поверхностное соединение платины с анионным кислородным каркасом Al_2O_3 . Сильное взаимодействие с оксидом обуславливает высокую термостабильность платины в тонкодисперсном состоянии. Так, дисперсность $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не изменялась при повышении температуры H_2 -обработки катализатора от 300°C до 500°C .

Каталитические свойства образцов, приготовленных из Pt_{15} - кластера, изучены и сопоставлены со свойствами аналогов, полученных из H_2PtCl_6 , в реакциях, протекающих в жестких и умеренных условиях.

Окисление метана ($400\text{-}500^\circ\text{C}$). Активность образцов $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных из кластера, в 3-6 раз выше активности традиционного катализатора, что связывается с меньшей "окисленностью" атомов платины и отсутствием в исходном кластере хлор-ионов, стабилизирующих Pt в окисленном состоянии.

Дегидрирование циклогексана (300°C). Активность уменьшилась в 4 раза при переходе от традиционного катализатора к приготовленному из Pt_{15} - кластера в случае $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и увеличилась в 3 раза для Pt/C -катализаторов. Падение активности для алюмоплатинового катализатора при использовании кластера в качестве предшественника активного компонента обусловлено отсутствием $\text{Pt}_{\text{мет.}}$ на его поверхности, на кристаллитах которой с большой скоростью идет реакция дегидрирования. Зафиксированное методом построения радиальных функций распределения поверхностное соединение платины менее активно в этой реакции. Углеродный носитель слабее взаимодействует с кластером, вследствие чего на его поверхности формируется $\text{Pt}_{\text{мет.}}$ и, как показано, с более высокой дисперсностью, чем из H_2PtCl_6 . Поэтому катализатор Pt/C , полученный из кластера, активнее традиционного.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НИКЕЛЬ-НАНЕСЕННЫХ ТИТАНОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

С.Л.Юдина, Н.Н.Кузнецова, Е.С.Локтева, В.В.Лунин

Московский государственный университет, Москва, Россия

Металл-нанесенные системы находят широкое применение в качестве катализаторов важных химических и нефтехимических процессов. Нами разработан принципиально новый способ получения таких систем - взаимодействием гидридов интерметаллических соединений (ИМС) с минеральными кислотами.

При варьировании условий приготовления катализаторов (состава исходного ГИМС, pH среды при осаждении, температуры прокаливания образцов) было установлено, что использование в качестве исходного гидрида $Ti_2NiH_{2,1}$ позволяет получать никель-титаноксидные катализаторы с высокоразвитой поверхностью (порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Осаждение нанесенной системы в кислой среде ($pH < 7$) приводит к существенному (в 2 раза) уменьшению удельной поверхности катализатора. Повышение температуры прокаливания образцов с 673 до 773 К ведет к росту пленки титаната никеля на поверхности.

Исследование образцов, прокаленных при различных температурах, методом температурно-программируемой десорбции водорода показало, что восстановление при 723 К образцов, прокаленных при 773 К, приводит к взаимодействию подложки и активного компонента системы - проявлению эффекта СВМН. Для таких образцов размер кристаллитов никеля, рассчитанный по Фурье-уширению рентгеновских линий для никеля, ниже вычисленного по ТПД-данным. Для образцов, прокаленных при 673-723 К, соотношение результатов обратное ($\langle d \rangle_{\text{ТПД}} = 250 \text{ \AA}$; $\langle d \rangle_{\text{РГ}} = 500 \text{ \AA}$). Восстановление таких систем сопровождается спилловером водорода на носитель. Увеличение температуры восстановления образцов ($T_{\text{прок}} = 773 \text{ К}$) до 873 К способствует восстановлению поверхностной пленки титаната никеля и существенному увеличению удельной поверхности никеля (с 1,3 до $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$).

При исследовании катализаторов, полученных на основе ГИМС, в гидродеchlorировании 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (фреона R-113) наиболее активным оказался катализатор, приготовленный из $Ti_2NiH_{2,1}$ (8,3 % Ni, $S_{\text{уд.}} = 289 \text{ м}^2/\text{г}$). Он стабильно работает в течение нескольких часов как при импульсном, так и при непрерывном способе подачи углеводорода. В случае использования образцов, для которых в условиях эксперимента наблюдается эффект СВМН (с наименьшим содержанием никеля - 0,3 % Ni и прокаленных при 773 К) при непрерывном способе подачи реагента наблюдается быстрое падение активности во времени.

**ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ**

В.И.Якерсон, Ж.Л.Дых, А.Н.Субботин, Б.С.Гудков, С.В.Черткова
(ИОХ РАН, Москва).

А.Н.Радин, Е.А.Боевская, З.А.Тертичник, Е.З.Голосман
(Новомосковский институт азотной промышленности, г.Новомосковск).

Р.Г.Сармурзина

(Химико-металлургический институт НАН Республики Казахстан, Алма-Ата)

Взаимодействием активированного алюминия с водой могут быть получены катализаторы, адсорбенты и носители, отличающиеся высокой чистотой и отсутствием неконтролируемого вводимых примесей, в особенности каталитических ядов. В процессе их приготовления исключается стадия промывки. В качестве исходных соединений используют металлический алюминий ($Al_{мет}$) высокой чистоты, а также активаторы - металлические галлий и индий в равных весовых количествах (не менее, чем по 1 вес.%).

С применением методов РФА, ДТА-ДТГ, адсорбционных методов и ИК-спектроскопии изучено формирование объема и поверхности алюмооксидных катализаторов, полученных взаимодействием с водой $Al_{мет}$, активированного галлием и индием. На гидроксидной стадии образуются псевдодобемит (ПБ) и байерит (Б), соотношение между которыми зависит от температуры взаимодействия с водой и концентрации активатора. Преобладающей гидроксидной фазой является ПБ. Однако с ростом содержания активаторов доля Б нарастает и в результате отношение ПБ/Б меняется от 8:2 до 3:2.

На кривых ДТА-ДТГ имеются три максимума выделения воды, сопровождающегося эндозффектами: удаление неструктурной адсорбированной воды при 120°C, разложение Б при 230-290°C и разложение ПБ при 420-450°C. Кроме того, иногда наблюдается пик при 640-650°C, который соответствует плавлению $Al_{мет}$ (если последний присутствует). При термолитзе ПБ и Б превращаются в различные низкотемпературные модификации Al_2O_3 , а именно в γ - и η - Al_2O_3 . Металлический индий, присутствующий в образцах на гидроксидной стадии, при термообработке на воздухе переходит в In_2O_3 , концентрация которого на поверхности ниже, чем в

объеме. Галлий сравнительно равномерно распределен между объемом и поверхностью, но рентгенографически в виде отдельной фазы не обнаруживается. По данным РФА и ДТА-ДТТ, $Al_{мет}$ присутствует в образцах с низким содержанием активаторов, а также в образцах, полученных обработкой активированного алюминия водой при низких температурах. С ростом температуры взаимодействия активированного алюминия с водой содержание Б растет, а ПБ - падает.

Рассмотренные алюмооксидные катализаторы обладают развитой поверхностью (до $320 \text{ м}^2/\text{г}$), которая незначительно уменьшается с ростом содержания активаторов. Катализаторы имеют разнороднопористую структуру. Преобладающий радиус пор равен 30 \AA и не зависит от количества и способа введения активатора. Кроме того, имеются и более широкие ($2000\text{-}8000 \text{ \AA}$), и более узкие поры ($<30 \text{ \AA}$). Величины удельной поверхности гидроксидных и оксидных образцов сопоставимы. Поверхность алюмооксидных катализаторов термостабильна, она мало изменяется при прогреве в интервале $150\text{-}600^\circ\text{C}$.

На поверхности Al_2O_3 , полученного из активированного алюминия, методом ИК-спектроскопии обнаружены три типа неассоциированных ОН-групп, различающихся между собой по числу атомов алюминия, с которыми связаны атомы кислорода этих групп (п.п. 3770 , 3720 и 3680 см^{-1}). С ростом координационного числа атома кислорода частота колебаний ОН-групп понижается. Полоса поглощения при 3590 см^{-1} относится к ОН-группам, связанным с поверхностью водородной связью. Эта п.п. исчезает при сравнительно высокой температуре, что свидетельствует о сравнительно высокой прочности этой связи.

Поверхность Al_2O_3 характеризуется льюисовской, но не брэнстедовской кислотностью (по пиридину). Число льюисовских центров составляет от 1.0 до $2.2 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$, увеличиваясь по мере роста содержания активаторов. Таким образом, концентрацией L-центров можно управлять, вводя в исходный алюминий то или иное количество активаторов, которые в прогретых образцах Al_2O_3 находятся, в частности, в виде оксидов индия и галлия с преобладанием последнего (его концентрация на поверхности выше концентрации оксида индия).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08611).

СОДЕРЖАНИЕ
ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1	В.К. Дуплякин Модельные и промышленные катализаторы: методы их синтеза и конструирования	5
ПЛ-2	В.А. Семиколонов Методы конструирования высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях	9
ПЛ-3	А.С. Иванова Формирование высокотемпературных высокодисперсных носителей и катализаторов на основе систем: $M_nO_m-Al_2O_3$ (M = Mg, Y, La, Si, Zr, Ce)	13
ПЛ-4	Г.Р. Котельников Технологии катализаторов дегидрирования. Некоторые проблемы оптимизации	17
ПЛ-5	Э.М. Мороз Роль структурных методов исследования в развитии научных основ приготовления катализаторов	21
ПЛ-6	Янош Гомбкете Приборы для исследования структуры катализаторов	25
ПЛ -7	Н.Н. Хвостенко Опыт освоения новых катализаторов в АООТ " Ярославнефтеоргсинтез"	28
ПЛ-8	Г.А. Браницкий Композиционные материалы металл (оксид) - оксид. Физико-химия формирования и каталитические свойства	32
ПЛ-9	О.П. Криворучко Научные принципы конструирования катализаторов из малорастворимых гидроксидов. Роль неравномерности и самоорганизации в системах "гидроксиды - жидкая дисперсная среда"	35



ПЛ-10	О.В. Крылов, М.Д. Навалихина Приготовление катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений	36
ПЛ-11	В.В. Лунин, Ю.И. Соловецкий Приготовление и активация гетерогенных катализаторов в пучке ускоренных электронов	37
ПЛ-12	И.Н. Голуб, С.Б. Гриненко, А.А. Денисов, В.А.Макаренко, А.Г.Охапкин, А.И. Пятничко, А.А. Шамрай Особенности технологии катализаторов с неравномерным распределением компонентов по высоте керамического носителя	39
ПЛ-13	Р.А. Буянов, В.В. Чесноков Научные основы приготовления углеродминеральных адсорбентов, носителей, катализаторов и композиционных материалов	43
ПЛ-14	В.И. Якерсон, Е.З. Голосман Новое поколение гетерогенных алюминийсодержащих катализаторов. Закономерности формирования на различных стадиях синтеза	46
ПЛ-15	Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов Закономерности формирования нанесенных биметаллических платиновых катализаторов дегидрирования низших парафинов	50
ПЛ-16	В.А.Зажигалов, А.И.Харламов, Л.В.Богуцкая, И.В.Бачерикова, В.Э.Яременко, Е.Стох Новые методы приготовления катализаторов окисления парафинов C_3-C_5	54
ПЛ-17	Б.П. Золотовский, Р.А.Буянов, Г.А. Бухтиярова, В.И. Мурин, В.Р. Грунвальд, В.В. Демин, Р.А. Сайфуллин Разработка технологии и создание производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов	58
ПЛ-18	Л.Г. Симонова, Е.Л. Михайленко, В.Б. Фенелонов Закономерности формирования силикагелей, получаемых через коагель, и создание ассортимента материалов на их основе	62



ПЛ-19	Э.Н. Юрченко, Н.Г. Зубрицкая, О.В. Козлова, Т.Н. Корженевская Развитие технологии катализаторов гидрирования марки ГИПХ	66
ПЛ-20	А.А. Ламберов, А.Г. Ликумович Нетрадиционный подход к синтезу ряда оксидов переходных металлов	69
ПЛ-21	Ю.Г. Широков Возможности механохимии в технологии катализаторов	74



СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

- СД-1 А.В.Артамонов, Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков
Применение методов термохимии для исследования свойств оксидных катализаторов 77
- СД-2 А.В.Барабанова, П.В.Афанасьев, А.О.Туракулова, В.В. Лунин
Метод солевого расплава - новый подход к приготовлению катализаторов на основе фосфатов циркония 79
- СД-3 И.П.Бармин, Б.Б.Жарков, Ю.И.Емельянов, Б.В.Красий,
Г.Л.Рабинович, Л.А.Сайко, И.И.Сорокин
Новая модификация носителя катализаторов риформинга 81
- СД-4 В.Ш.Бахтадзе, Н.Д.Харабадзе, Э.М.Мороз
Формирование фазового состава марганец-палладиевого катализатора на исходном ШН-2 и модифицированном ШН-2М носителях 83
- СД-5 Р.А.Булгакова, И.А.Гагина, А.М.Горбунов, Е.Н.Лужкова,
Н.П.Соколова
Влияние некоторых факторов на различные стадии формирования поверхности модельных моно- и полиметаллических катализаторов 85
- СД-6 **[А.С.Вечер]** В.В.Фадеева, Л.Н.Коробко, Ю.А.Савостин
Гибкая автоматизированная линия в производстве нанесенных катализаторов (экспериментальный образец) 87
- СД-7 М.И. Волков, Н.В. Дворецкий, М.И. Огилько, Е.Г. Степанов,
Г.Р.Котельников
Влияние механической активации на прочность железоксидных катализаторов 89



СД-8	П.Н.Воронин, П.Н.Цыбулев, Э.П.Игнатенко, Л.А.Малинко, В.Д.Пархоменко, Б.И.Мусяенко Термическая стабилизация оксида алюминия для носителей на металлической основе	91
СД-9	К.И.Выходцева, М.М.Содержинова, Т.Н.Яковлева, Р.С.Дулина, Д.В.Тарасова Методы получения фосфата хрома	93
СД-11	В.С.Гаджи-Касумов, А.Т.Шахтактинская, Р.М.Тальшинский, Э.Ю.Литвишков Активация носителя в процессе приготовления никель-ванадий- сурьмяного катализатора	95
СД-12	Т.О. Ган, А.Н. Хазипова, Р.Х. Хисамитова Приготовление пассивированного никелевого катализатора на кремнеземистых носителях, синтезированных по гибкой технологии	97
СД-13	Е.З.Голосман, Л.Л.Клинова, Г.И.Саломатин, А.И.Нечуговский, Е.А.Боевская, И.А.Мамаева, Г.В.Козырева Физико-химические закономерности синтеза активных, высокопрочных и термостабильных катализаторов для очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов	99
СД-14	Е.З.Голосман, А.И.Нечуговский, И.Р.Пуклик, А.В.Обысов, В.М.Чуприн, А.И.Крейндель Синтез катализаторов низкотемпературной конверсии оксидов углерода водяным паром на основе гетерогенно-ионного обмена между алюминатами кальция и гидроксокарбонатами металлов	101
СД-15	Г.В.Голубкова, И.Н.Базанова, О.И.Ломовский, Е.Ю.Беляев Промотированные скелетные никелевые катализаторы, полученные механохимическим методом	103
СД-16	В.Ю.Давыдова, О.Н.Бакланова, Г.В.Плаксин, В.К.Дуплякин Реологические свойства пластичных углеродных композиций	105



СД-17	Л.П. Давыдова, Т.М. Юрьева Условия формирования медномагниевого катализатора дегидрирования циклогексанола при активации водородом	107
СД-18	Н.В. Дворецкий, С.Ф. Ягустьян, М.И. Волков, Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников Влияние морфологии оксидов железа на текстуру катализаторов, приготовленных на их основе	109
СД-19	Т.В. Довганюк, В.И. Михайлов, И.И. Задко Влияние условий сушки и прокаливания AlNiMo-катализатора на состав и распределение активных компонентов	101
СД-20	В.А. Дроздов, П.Г. Цырульников, Е.А. Паукштис, П.Е. Колосов Кислотно-основные свойства и термостабилизация оксида алюминия, модифицированного церием	113
СД-21	В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман, Г.М. Тесакова, Н.А. Мушегян, В.И. Якерсон Никельмедные катализаторы серии НКО для процессов очистки технологических газов	115
СД-23	Л.А. Исупова, Н.В. Косова, В.А. Садыков, Е.Г. Авакумов, Л.П. Соловьева, Е.Б. Бургина, Е.Т. Девяткина, А.Ю. Рогачев, Ю.Т. Павлюхин Механохимический синтез феррита кальция со структурой перовскита - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	117
СД-24	О.А. Кайгородова, Е.П. Трофимченко Гранулирование никелевого катализатора	119
СД-25	М.А. Кипнис, Н.Р. Газимзянов, А.И. Алешин, В.С. Агаронов Влияние состояния алюмооксидного носителя на свойства алюмоникелевых катализаторов	121
СД-26	М.А. Кипнис Прочность и пористость носителей катализаторов паровой конверсии: поиск закономерностей	123



СД-27	А.Л.Колосовский, Ю.Г.Широков Возможность повторного использования отработанного оксидноцинкового поглотителя	125
СД-28	Т.А.Кондратьева, А.В.Кондратьев, В.С.Маркевич Катализатор на металлической матрице для дезацетоксилирования сложных эфиров	127
СД-29	Л.С.Кравчук, И.А.Юрша, В.Н.Ницкая, Н.И.Иващенко Влияние способа получения оксидных палладийцириевых катализаторов на их активность в реакции окисления монооксида углерода	129
СД-30	Б.В.Красий, И.И.Сорокин, Ю.Н.Зеленцов, М.А.Порублев Использование нового оборудования для производства носителей катализаторов	131
СД-31	О.П. Криворучко, А.В. Киселева, Е.А. Паукштис, Л.П. Соловьева, А.А.Власов, В.В. Малахов Изучение формирования, структуры и свойств соосажденных гидроксидов Mn(II)-Al(III) - веществ-предшественников оксидных катализаторов	133
СД-32	Т.Г. Кузнецова, Т.В. Андрушкевич, Л.М. Плясова, Т.В. Замулина Влияние железа на формирование фазового состава многокомпонентного катализатора парциального окисления пропилена	135
СД-33	С.Ю. Кузьмицкая, Н.А. Васильева, Г.В. Одегова, Л.М. Плясова Исследование этапов формирования дефектного оксида магния как катализатора высокотемпературных процессов	137
СД-34	И.И.Курляндская, И.Г.Соломоник, Е.Д.Глазунова, Ю.А.Трегер, Е.А.Боевская, Е.З.Голосман, В.И.Якерсон Особенности формирования цементсодержащих катализаторов для хлорорганического синтеза	139



СД-35	О.Е.Лебедева, С.Н.Букейханова, А.Э.Дубовиченко Некоторые закономерности получения пористых носителей на основе электротермофосфорных шлаков	141
СД-36	Н.А. Левицкая, Л.И. Тительман, Г.В. Макрушина, А.И. Нечуговский, Е.З. Голосман Влияние технологии приготовления медьцинкцементных катализаторов на их механическую прочность	142
СД-37	Ю.Н.Литвишков, А.Т.Шахтактинская Некоторые особенности формирования активной поверхности биметаллических катализаторов, нанесенных на модифицированный борфосфатом оксид алюминия	144
СД-38	Г.Д.Мальчиков, В.А.Векслина, С.К.Адыширин-Заде, Б.С.Стрельчик, И.В.Саблукова Синтез высокодисперсных медных и никелевых катализаторов	146
СД-39	В.В.Малышев, И.А.Новоселова, А.Е.Финадорин, В.И.Шаповал Синтез каталитически активных дисперсных порошков карбида вольфрама из ионных расплавов	148
СД-40	С.В.Матвейчук, В.Н.Макадун, Г.А.Браницкий, В.Г.Потапов, Е.Ю.Батян Формирование алюмосиликатной керамики в присутствии ионов серебра и меди	150
СД-41	А.Ф.Махоткин, А.Е.Сухарников, Р.Г.Хайруллин, В.В.Бирюков, М.Г.Шамсисвалеев, А.А.Устимец, В.М.Шкедов, А.Ф.Поздеева Влияние температуры отжига на свойства гранулированного SCR-катализатора на основе отходов тепловых электростанций	152
СД-42	А.В. Машкина, Н.Т. Кулишкин Регулирование дисперсности палладия в катализаторах гидрирования 3-тиолен-1,1-диоксида	154



СД-43	С.Е.Молина, С.Г.Щеглова, Л.П.Мухина, Р.И.Кузьмина, В.П.Севостьянов Технологические аспекты формирования катализаторов нейтрализации оксидов азота и углерода	158
СД-44	В.В. Молчанов, Р.А.Буянов, В.В. Гойдин Перспективы создания безотходных, энергосберегающих технологий производства катализаторов на основе механохимической активации	158
СД-45	М.В.Никешина, Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков Влияние соединений хлора и серы на устойчивость медьсодержащих оксидных систем	160
СД-46	А.Н.Пестряков, А.А.Давыдов, П.Г.Цырульников Влияние модификаторов на электронное состояние и активность алюмопалладиевых катализаторов	162
СД-47	Г.Н.Пирогова, Н.М.Панич, Р.И.Коростелева, Ю.В.Тюркин, Ю.В.Воронин Метод СВС в приготовлении катализаторов	164
СД-48	А.В.Плетнев, Э.В.Плетнева, Л.Г.Зубанова, Ю.А.Тетерин, К.Н.Иванов Катализаторы, приготовленные на основе ультрадисперсных металлов	166
СД-49	В.Ю.Прокофьев, А.П.Ильин, Ю.Г.Широков, Т.В.Сазанова, С.П.Кочетков Разработка поглотителей выхлопных кислых газов на основе соединений кальция	168
СД-50	И.В.Саблукова, С.А.Борисенкова, А.М.Мазгаров, Е.З.Голосман Об особенностях формирования катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов кобальта и алюминатов кальция	170



СД-51	И.В.Саблукова, Е.З.Голосман, Б.С.Стрельчик, А.И.Нечуговский Цементсодержащие катализаторы глубокого окисления ароматических углеводородов	172
СД-52	Г.И.Саломатин, М.П.Ярошенко, В.Л.Гартман, А.И.Крейндель Физико-химические закономерности формирования катализаторов, содержащих оксиды молибдена, ванадия и титана	174
СД-53	Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков Механохимический синтез оксидных каталитических композиций и их термохимический анализ	176
СД-54	Е.Г. Степанов, Н.В. Дворецкий, М.И. Волков, С.Ф. Ягутьян, Г.Р.Котельников Генезис оксидных катализаторов с точки зрения химического материаловедения	177
СД-55	А.Г. Стоппе Синтез и физико-химические свойства ряда хромитов лантаноидов	179
СД-56	Т.Н. Судзиловская, Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников Исследование возможности использования отходов металлургии в качестве сырья для приготовления железооксидных катализаторов	180
СД-57	С.Ф. Тихов, В.А. Садыков, Г.С. Литвак, Г.Н. Кустова, Ю.В. Полесская, Л.А. Исупова, Г.Н. Крюкова, В.Н. Пармон, В.Н. Ананьин, В.В. Беляев Генезис Со-содержащих катализаторов на основе Al_2O_3 - Al керамометаллов	182
СД-58	Е.А. Тарабан, Б.П. Золотовский, Р.А. Буянов, Г.С. Литвак, В.В. Терских, В.М.Мастихин Термохимическая активация гидроксидов алюминия	184



СД-59	В.П.Финевич, В.А.Дроздов, В.К.Дуплякин, Л.Я.Альт, Т.И.Гуляева Формирование однороднопористых Al_2O_3 и $Al_2O_3-Y_2O_3$ полученных золь-гель методом	186
СД-60	В.П.Финевич, В.К.Дуплякин, В.А.Дроздов, А.В.Бубнов, В.И.Зайковский, Г.Н.Кустова, Г.В.Одегова, Д.И.Кочубей Приготовление шпинелеподобных материалов из продуктов растворения активированного алюминия (система $MgO-Al_2O_3$)	188
СД-61	Ю.В.Царев, А.П.Ильин, Ю.Г.Широков Разработка технологии приготовления ванадиевых катализаторов с использованием отработанных	190
СД-62	П.Н.Цыбулев, П.Н.Воронин, И.А.Молчановский, Ю.С.Борисов, В.Д.Пархоменко, Э.П.Игнатенко, Б.И.Мусиенко Химические превращения, протекающие в процессе приготовления носителя на фольге	192
СД-63	П.Н.Цыбулев, Г.Н.Сердюк, В.Д.Пархоменко, И.А.Молчановский, С.А.Соловьев, Т.И.Обушенко Ионно-плазменный синтез тонкопленочных контактов	194
СД-64	Н.А.Шелпакова, А.Я.Юффа Сульфокатиониты на основе кремнезема в процессе получения фенола и ацетона	197
СД-65	Н.Б.Шитова, В.А.Дроздов, П.Е.Колосов, М.Д.Смоликов, Н.М.Островский Нанесенные $Pt/\gamma-Al_2O_3$ и Pt/C катализаторы на основе полиядерного карбонильного $H_2[Pt_3(CO)_6]_5$ кластера	199
СД-66	С.Л.Юдина, Н.Н.Кузнецова, Е.С.Локтева, В.В.Лунин Приготовление никель-нанесенных титаноксидных систем на основе гидридов интерметаллических соединений титана	201



СД-67 В.И.Якерсон, Ж.Л.Дых, А.Н.Субботин, Б.С.Гудков, С.В.Черткова,
А.Н.Радин, Е.А.Боевская, З.А.Тертичник, Е.З.Голосман,
Р.Г.Сармурзина

**Формирование алюмооксидных катализаторов, получаемых
взаимодействием активированного алюминия с водой**

202



III КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАУЧНЫМ ОСНОВАМ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
И СТРАН СНГ

Под общей редакцией профессора Р.А. Буянова

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Обложка: Н.Ф. Потеряева

Компьютерная верстка: Ю.В. Климова
Л.И. Гренбэк

Сканирование, обработка А.А. Спиридонов

Подписано в печать 19.04.96

Формат 60x80/16

Печ. л. 13,8

Заказ № 69

Тираж 250

Отпечатано на Полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5